

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo da deposição da tinta em pó em superfícies concavas profundas

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Ana Isabel Pimenta Magalhães



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientadores académicos: Doutor Adélio Mendes

Doutor Carlos Tavares

Orientadores empresariais: Engenheiro José Carlos Lopes

Engenheiro Mário João Azevedo

Julho de 2008

Agradecimentos

Após longos meses de trabalho são várias as pessoas a quem gostaria de deixar o meu sincero agradecimento.

Ao Doutor Adélio Mendes, ao Doutor Carlos Tavares e à Doutora Helena Aguiar, pela orientação, paciência, incentivo, não medindo esforços para que o projecto fosse realizado.

Ao Engenheiro José Carlos Lopes e ao Engenheiro Mário João Azevedo, pelo acompanhamento constante, disponibilidade, orientação e apoio na CIN Megadur.

Ao analista Rui Figueirinhas por tudo que me ensinou no Megadur e pelos momentos de boa disposição.

A todas as pessoas da empresa que me acolheram e me ajudaram a integrar na empresa.

A todos os meus amigos, companheiros de todas as horas, que me ouviram com paciência e alimentaram as minhas discussões, levando ao esclarecimento de muitas das minhas dúvidas.

Aos meus pais e à minha irmã pela esperança que depositaram em mim e por toda a força que me deram ao longo deste percurso.

Ao André que nunca cruzou os braços para que eu alcançasse os meus sonhos.

Ao Departamento de Engenharia Química, especialmente ao LEPAE, pela disponibilidade de meios e às pessoas que lá trabalham pelo bom ambiente de trabalho que me proporcionaram.

À CIN, S.A. pelo apoio financeiro.

Resumo

As tintas em pó têm apresentado um grande desenvolvimento ao longo dos anos, visto que apresentam diversas vantagens, pois o facto de a tinta ser 100% sólida, faz com que seja isenta de solventes, que do ponto de vista ambiental é uma grande vantagem.

Apesar do rápido crescimento nesta área, falta a consolidação científica de muitos aspectos relevantes, sendo a aplicabilidade das tintas em pó um tema pouco estudado. Apesar da empresa CIN ser um dos principais produtores Europeus de tintas em pó, a empresa sentiu necessidade de aprofundar este tema, pois em situações específicas apresenta um desempenho inferior comparativamente com a concorrência internacional.

Deste modo, a presente tese tem como objectivo o desenvolvimento de um método de ensaio de aplicabilidade de tintas em pó, que permita comparar diferentes tintas em pó. Além disso, foi estudada a influência na aplicabilidade das tintas em pó das seguintes características: distribuição do tamanho das partículas, fluidez, massa volúmica, resistividade eléctrica e morfologia das partículas.

Durante a realização do trabalho percebe-se que o método é muito sensível e que há vários parâmetros para controlar para que o método seja reprodutível, sendo estes: a forma como se colocam as tiras metálicas, a distância entre a pistola e o painel, a posição da pistola e do painel e os parâmetros de controlo da pistola.

O método de aplicabilidade desenvolvido apresenta diversas potencialidades, pois no futuro a empresa terá a capacidade de desenvolver produtos com melhor aplicabilidade.

Conclui-se com base no teste desenvolvido que as tintas em pó com base em poliéster apresentam um melhor desempenho a nível da aplicabilidade que as baseadas em epóxi-poliésteres, verificando-se que o efeito da gaiola de Faraday (R_F) é superior na concavidade mais profunda comparativamente com a concavidade menos profunda.

Palavras-Chave (Tema):

Aplicação electrostática, Limitações na aplicabilidade, Efeito da gaiola de Faraday, Características de tintas em pó

Abstract

Over the past decade, worldwide use of powder coating technology has enjoyed a steady growth, because it offers several advantages, especially for the fact that they don't release volatile organic compound for the atmosphere.

Regardless of this growth, research on electrostatic spraying has been done slowly. Even though CIN is one of the main European manufactures of powder coatings, the company feels the need to study this theme, because it faces some disadvantages comparing to international manufactures.

For this reason, the main goal is to develop an experimental method of electrostatic spraying, which allows to compare different powder coatings. Besides that, the influence of powder properties such as: particle size distribution, electrical resistivity, fluidity, density and shape, on the performance of electrostatic coating process was also studied.

During the realization of this project was realized that the experimental method is very sensitive and there are many variables to be controlled, such as: the way metallic strips are putted, the distance between the work piece and the gun, the position of the gun and the work piece, the parameters for control of the gun.

The experimental method developed brings many advantages to the company because in the future the company might develop products with better application.

In conclusion polyester powders have a better performance that the epoxy polyester powders. On the other hand, the Faraday cage effect (R_F) is superior on the deeper concavity in comparison to the less profound concavity.

Key-words:

Electrostatic spraying, Limitations in application, Faraday cage effect, Properties of powders

Índice

Índice	i
Notação e Glossário	iii
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.1.1 Tintas em pó	1
1.1.2 Processo de fabrico	2
1.1.3 Técnicas de aplicação	3
1.1.4 Aplicação electrostática	5
1.1.5 Efeitos limitantes na aplicação electrostática (Corona)	7
1.2 Contributos do Trabalho.....	8
1.3 Organização da Tese	8
2 Estado da Arte	10
3 Descrição Técnica.....	13
3.1 Parâmetros que caracterizam uma tinta em pó.....	13
3.1.1 Fluidização	13
3.1.2 Granulometria	14
3.1.3 Massa volúmica	14
3.1.4 Resistividade eléctrica	15
3.1.5 Morfologia de partículas de tinta em pó	19
3.2 Método de ensaio de aplicabilidade de tintas em pó.....	19
4 Resultados e Discussão.....	21
4.1 Parâmetros que caracterizam uma tinta em pó.....	1
4.1.1 Fluidização	21
4.1.2 Granulometria	22
4.1.3 Massa volúmica	24
4.1.4 Resistividade eléctrica	23
4.1.5 Morfologia de partículas de tinta em pó	29
4.2 Método de ensaio de aplicabilidade de tintas em pó.....	31

5	Conclusões	37
6	Avaliação do trabalho realizado.....	38
6.1	Objectivos Realizados.....	38
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	38
6.3	Apreciação final	39
	Referências	40
Anexo 1	Manual de utilização do espectrómetro de impedância IM6eX.....	42
Anexo 2	Método de ensaio de aplicabilidade de tintas em pó.....	44
Anexo 3	Resistividade eléctrica	48
Anexo 4	Morfologia das partículas de tinta em p	55
Anexo 5	Resultados dos ensaios para aperfeiçoamento do método de aplicabilidade de tintas em pó	59

Notação e Glossário

$m_{interna}$	massa de tinta em pó depositada na tira colocada na concavidade	g
$m_{superfície}$	média das massas de tinta em pó depositadas nas duas tiras de superfície	g
R_F	efeito da gaiola de Faraday	
h	altura do pó fluidizado	cm
h_r	altura do pó em repouso	cm
m_{30}	massa de amostra recolhida durante 30 segundos	g
D	diâmetro da partícula	μm
D_{50}	diâmetro médio da partícula	μm
R	resistência	ohm
V	voltagem	V
I	corrente	A
Z	impedância	ohm
t	tempo	segundos
j	número imaginário	
V_0	amplitude da perturbação sinusoidal da voltagem	V
i_0	amplitude da resposta sinusoidal da corrente	A
Z_0	magnitude da impedância ($Z_0 = V_0 / i_0$)	ohm
f	frequência	Hz
Z_{real}	componente real da impedância	ohm
Z_{imag}	componente imaginária da impedância	ohm
R_s	resistência ôhmica	ohm
R_f	resistência faradáica	ohm
C	capacitância	farad
T, P	parâmetros de desvio à idealidade	
ℓ	espessura da amostra	cm
A	área	cm^2
z_1, z_2, z_3	tiras de aço com diferentes dimensões	
R_1	Efeito da Gaiola de Faraday na tira z_1	
R_2	Efeito da Gaiola de Faraday na tira z_2	
m	massa de tinta em pó depositada nas tiras de aço	g
m_{dep}	massa de tinta em pó depositada nas tiras de aço por unidade de área	g
q	carga	
Letras gregas		
ϕ	ângulo de fase	°
ω	frequência angular	radianos
σ	condutividade	S cm^{-1}

Índices

x	índice ou contador
i	inicial
f	final

Lista de Siglas

COV	composto orgânico volátil
IF	índice de fluidez
CPE	constant phase element (elemento de fase constante)

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

O tema da aplicabilidade das tintas em pó é um assunto pouco estudado no desenvolvimento de produtos. Apesar de a CIN ser um dos principais produtores Europeus destas tintas, sente necessidade de apostar na inovação.

Como não existe nenhum método que permita saber se um dado pó tem uma boa ou má aplicabilidade, foi necessário desenvolver um método de aplicabilidade de tintas em pó, que permita comparar diferentes produtos da CIN mas também produtos da concorrência.

Além disso, após a selecção de cinco características das tintas em pó que poderiam estar relacionadas com a sua aplicabilidade, foi feito um estudo que permitiu avaliar a contribuição individual destas características.

Pode assim concluir-se que este projecto tem um carácter inovador, face à pouca informação que existe sobre este tema.

1.1.1 Tintas em pó

As primeiras investigações efectuadas nas tintas em pó datam de 1950, quando PVC em pó foi aplicado por Gemmer, num processo de leito fluidizado, numa superfície de metal pré-aquecida [1].

Uma tinta em pó é constituída por: resinas, pigmentos, endurecedores, cargas e aditivos, como por exemplo, agentes *free flow* facilitadores da fluidização da tinta. A selecção de cada componente e a formulação da tinta, é influenciada pelas qualidades finais pretendidas (dureza, flexibilidade, aderência, resistência à corrosão, etc), pela técnica de aplicação, pelas condições de cura e pelas condições de produção [1].

As tintas em pó podem ser divididas em duas categorias: tintas termoplásticas e tintas termoendurecíveis.

As tintas termoplásticas foram as primeiras a serem produzidas, sendo compostas por resinas de elevado peso molecular e cadeia predominantemente linear, mudando de estado por acção da temperatura. Este processo é reversível, devido ao facto de não se verificar reacção química.

A aplicação destas tintas é efectuada por leito fluidizado sobre um objecto previamente aquecido, onde o pó funde e adere [2].

Como necessitam de elevadas temperaturas de fusão, verifica-se por vezes uma fraca aderência ao substrato. Face a esta desvantagem, surgiram as tintas termoendurecíveis [2].

As tintas termoendurecíveis são compostas por resinas de baixo peso molecular, que depois de polimerizadas formam uma estrutura complexa de elevado peso molecular [2]. Neste caso, o processo é irreversível.

Estas resinas conferem bom aspecto à superfície, boa lacagem, boa molhabilidade e boa aderência ao substrato.

As tintas em pó termoendurecíveis classificam-se em diferentes famílias em função da resina e do endurecedor. Assim, os pós mais utilizados são: pós epóxi, pós epóxi poliéster (híbridos) e pós poliéster com e sem TGIC (triglicidilisocianurato).

As tintas em pó baseadas em resinas epóxi são geralmente indicadas para a protecção de substratos que não sejam expostos à intempérie mas a ambientes agressivos (tintas para interior), como peças industriais e vergalhões de construção civil. Os pós híbridos são os mais utilizados também no interior, sendo indicados para revestimentos de electrodomésticos, painéis eléctricos, etc. As tintas em pó baseadas em resinas poliéster são indicadas para a protecção de substratos expostos à luz solar, como por exemplo, móveis de jardim e caixilharia de alumínio.

1.1.2 Processo de fabrico

O processo de fabrico das tintas em pó divide-se em quatro etapas, encadeadas de forma lógica, como se pode ver na figura 1.

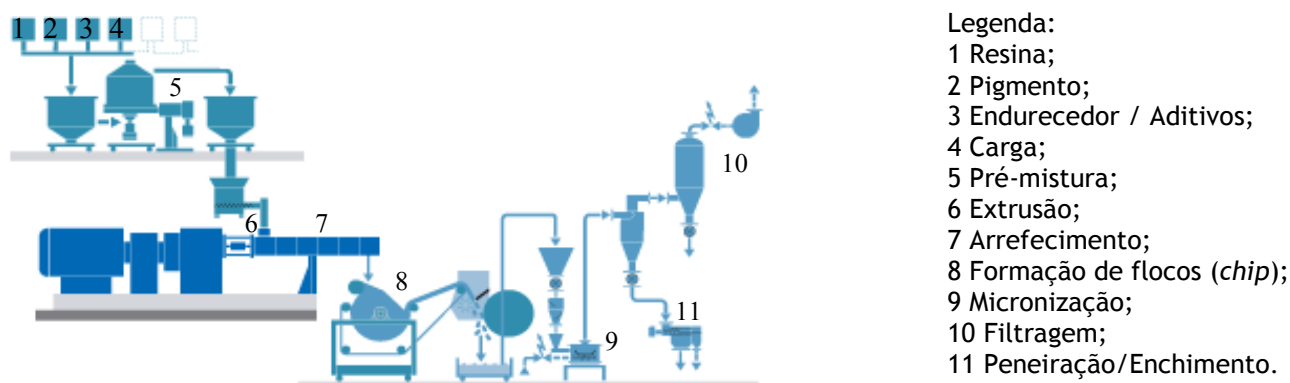


Figura 1 - Processo de fabrico das tintas em pó (adaptado de [3]).

A primeira etapa deste processo é a pré-mistura. Nesta fase as matérias-primas são adicionadas ao pré-misturador mecânico, para se obter uma mistura homogénea. Esta fase é de grande importância porque se a pré-mistura não for eficiente, a composição não será homogénea, o que se manifestará em diferenças de cor, propriedades mecânicas fracas, redução de brilho, defeitos de superfície, etc [2]. Por isso, é necessário no final desta etapa, enviar uma amostra para o laboratório para serem medidas as propriedades de cor, características de superfície e desempenho mecânico, pois se os resultados não forem os pretendidos, será necessário ajustar a mistura.

A segunda etapa denomina-se por extrusão, sendo a fase de maior importância no processo de fabrico, pois é aqui que se dão as transformações fundamentais da mistura. Aqui, a pré-mistura é alimentada a uma extrusora, é aquecida e fundida de modo a obter-se uma pasta perfeitamente homogénea. Esta pasta é espalhada num tapete de arrefecimento (refrigerado a água), através de um rolo de modo a ter uma maior superfície de contacto. No final, o filme é triturado em flocos (*chips*) com um tamanho entre 5 e 10 mm. Nesta fase realiza-se um controlo de qualidade, onde se analisa a cor, brilho, aparência, propriedades mecânicas e reactivas. A partir deste ponto não se podem efectuar mais correcções à formulação.

Segue-se a etapa da micronização, onde se pretende reduzir o produto triturado a um pó, com um tamanho de partículas maioritariamente entre 10 a 100 μm [2]. No processo, as partículas mais finas são eliminadas através de um ciclone, seguindo para uma cabine de filtros, enquanto que as partículas de maiores dimensões são retiradas por peneiração. Nesta altura, adicionam-se os agentes de fluidização de forma a melhorar a aplicabilidade da tinta. Finalmente, realiza-se um teste de controlo de qualidade para verificar a qualidade do produto final.

A etapa final refere-se ao enchimento. Em relação à armazenagem do produto, é preciso ter alguns cuidados, pois devem permanecer em meio seco e fresco para não se deteriorarem.

1.1.3 Técnicas de aplicação

Nos últimos anos foram desenvolvidas e aperfeiçoadas várias técnicas para aplicação de tintas em pó, sendo as mais utilizadas: leito fluidizado, leito fluidizado electrostático, aplicação triboeléctrica e aplicação electrostática.

As tintas em pó desenvolvidas na década de 50, foram inicialmente aplicadas por leito fluidizado. Neste processo, o material pré-aquecido é introduzido num depósito e as partículas que contactam com o material fundem e aderem ao substrato [2]. A principal finalidade desta técnica é obter espessuras de tinta elevadas.

Este processo apresenta diversas vantagens como o facto de encobrir defeitos de superfície, custo de investimento reduzido, custo de operação baixos, etc. Todavia, existe alguma dificuldade em obter películas com espessuras uniformes e no caso de peças com inércias térmicas diferentes, as espessuras de tinta são muito diferentes.

Na aplicação por leito fluidizado electrostático, combina-se o leito fluidizado com a carga electrostática das partículas de pó, sendo a instalação utilizada muito semelhante com a instalação usada para leito fluidizado. Deste modo, por combinação da corrente de ar, muitas vezes acompanhada de vibração mecânica, e com eléctrodos carregados na câmara superior ou abaixo da membrana porosa, o pó é fluidizado e ao mesmo tempo carregado electricamente [2].

A aplicação triboeléctrica (pistola Tribo) baseia-se no princípio de aquisição de carga eléctrica por fricção. Na maioria dos casos utiliza-se um tubo de Teflon, através do qual o pó é transportado por ar comprimido. Como o campo eléctrico criado entre o objecto e a nuvem de partículas carregadas é muito fraco, é possível pintar objectos (ligados à terra) com áreas de difícil acesso, pois a trajectória das partículas de pó é direccionada pela corrente de ar, em vez de ser direccionada pelo campo eléctrico. Por vezes, dependendo da tinta em pó utilizada, há tendência para que esta se agarre às paredes da pistola, o que piora o desempenho da pistola ao longo do tempo [2].

As pistolas Tribo são mais sensíveis ao tamanho das partículas do que as pistolas Corona, sendo as partículas maiores mais carregadas electricamente devido à elevada força de fricção com o Teflon. Uma maior massa contribui para uma maior aquisição de carga [2]. Neste caso, as partículas são carregadas positivamente.

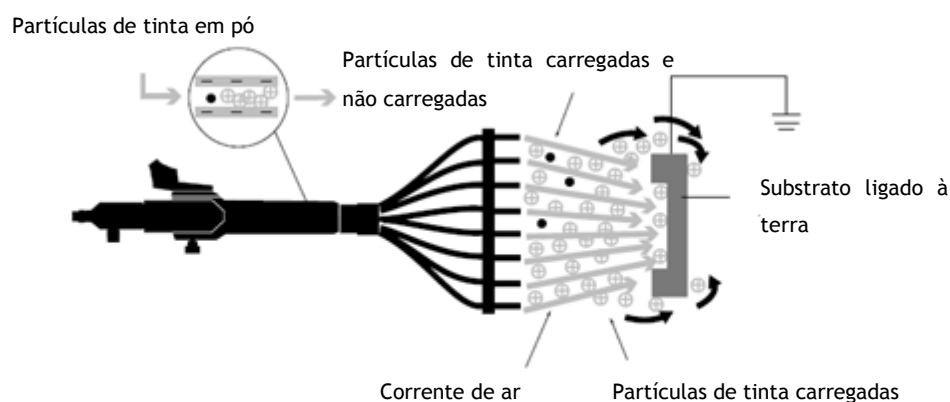


Figura 2 - Aplicação triboeléctrica (adaptado de [4]).

A aplicação electrostática (pistola Corona) é o processo mais utilizado. O princípio básico desta aplicação é a propulsão da tinta em pó com ar comprimido através de uma pistola, tornando-se electricamente carregada pelos eléctrodos situados na ponta da pistola. O movimento das partículas entre a pistola e o substrato (ligado à terra), no qual o pó será aplicado, deve-se a uma combinação de forças eléctricas com forças mecânicas.

As forças eléctricas resultam de interacções entre as partículas de tinta em pó carregadas e o campo eléctrico entre o substrato e a pistola, enquanto as forças mecânicas resultam do ar que transporta a tinta através da pistola. Deste modo, as partículas de tinta em pó retêm a carga e aderem ao objecto. Enquanto o objecto se mantém em frente à pistola, as partículas mantêm-se na superfície do substrato devido ao campo eléctrico da pistola, depois, quando o campo eléctrico é removido, as partículas mantêm-se pois são atraídas por cargas contrárias existentes no substrato [2,5].

O presente trabalho irá focar-se na aplicação electrostática das tintas em pó.

1.1.4 Aplicação electrostática

Na pistola Corona, a tinta em pó é fluidizada num depósito e transportado até à ponta da pistola, onde é carregado por eléctrodos que estão ligados a uma fonte de alta tensão [5]. Dependendo da geometria do eléctrodo e do potencial, cria-se um campo eléctrico de aproximadamente 3 MV/m, ocorrendo uma descarga do ar na proximidade da agulha [2]. Como resultado desta descarga, o ar será ionizado produzindo iões carregados negativamente, também denominados por iões livres [2], tal como é descrito de seguida.

No ar, existem sempre iões livres. Se um ião livre atravessar um forte campo eléctrico vai começar a movimentar-se nesse campo ao longo das suas linhas e vai ser acelerado pelas forças do campo. Assim, à medida que é acelerado, vai chocar com as moléculas de ar, como se ilustra na figura 3. Se a força do campo eléctrico for adequada e o ião possuir energia cinética suficiente enquanto se movimenta ao longo das linhas do campo eléctrico, o seu impacto nas moléculas de ar vai ser suficientemente forte para que estas quebrem, dando origem a um ião positivo e dois electrões. Por sua vez, os electrões vão-se movimentar ao longo das linhas do campo eléctrico, chocando com novas moléculas de ar e dando origem a mais iões e electrões [6].

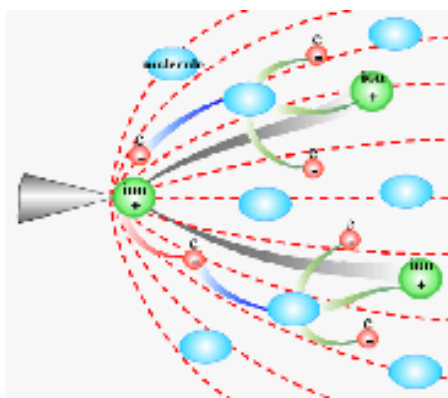


Figura 3 - Representação esquemática da produção de íons livres (adaptado de [6]).

As pistolas são fabricadas de modo a que as partículas de tinta em pó transportadas por ar comprimido atravessem directamente a nuvem carregada, ligando-se aos íons livres [2].

Como seria de esperar, nem todas as partículas que saem da pistola estão carregadas e nem todos os íons de ar negativos são apanhados pelas partículas de pó. Tipicamente, apenas 0,5% dos íons produzidos se associam com partículas de pó carregadas, enquanto os restantes existem como íons livres na nuvem de pó. Resumindo, o material que sai da pistola corona é composto por partículas de pó carregadas negativamente, partículas não carregadas e íons livres [2].

A trajectória das partículas não carregadas depende predominantemente do ar e a trajectória das partículas carregadas e dos íons livres resulta da interacção entre forças mecânicas, que se devem ao movimento do ar, e forças eléctricas entre a pistola e o objecto [2].

Na figura seguinte pode verificar-se que as partículas carregadas (negativamente) têm tendência a seguir as linhas do campo eléctrico.

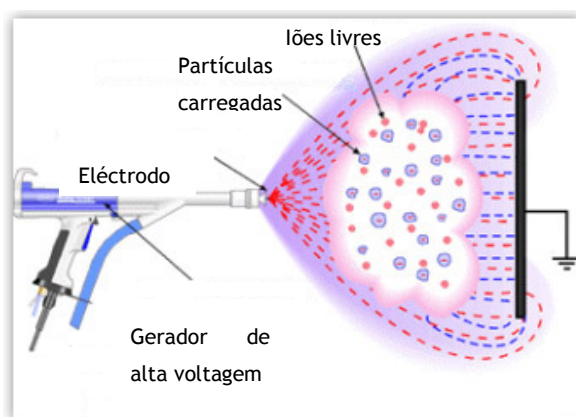


Figura 4 - Aplicação electrostática de tinta em pó (adaptado de [7]).

A presente tese debruçar-se sobre os efeitos limitantes que ocorrem na aplicação de tintas em pó usando uma pistola tipo corona.

1.1.5 Efeitos limitantes na aplicação electrostática (Corona)

A presença de um campo eléctrico entre a pistola e o objecto pode ser problemático em objectos que possuam uma geometria complexa. Como resultado da Lei de Gauss [8], sabe-se que as linhas do campo eléctrico não podem existir no interior ou penetrar áreas que estejam limitadas por metal ligado à terra. Este fenómeno é denominado por gaiola de Faraday [9]. Quando um objecto tem um canal ou uma área côncava na sua superfície, o campo eléctrico irá seguir o caminho da menor resistência, ou seja, os limites da peça. Efectivamente, as áreas de mais difícil acesso possuem campo eléctrico nulo ou praticamente nulo e como as partículas de pó seguem tendencialmente as linhas do campo eléctrico, depositam-se preferencialmente nos limites do objecto [2,6]. Uma das principais consequências deste fenómeno é a diferença de espessuras de tinta no objecto, havendo um excesso de cobertura nos lados da peça e uma cobertura deficiente no interior. A figura seguinte descreve bem o que acontece na presença deste fenómeno.

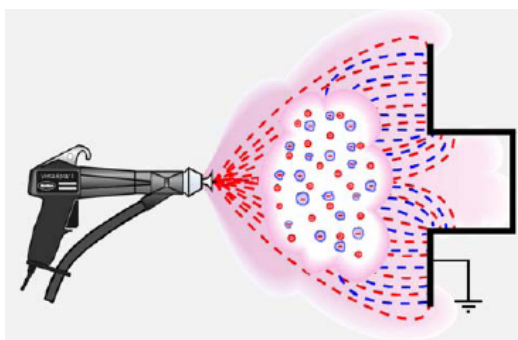


Figura 5 - Efeito da gaiola de Faraday (adaptado de [6]).

Outro fenómeno também associado à aplicação electrostática com pistola Corona, é o fenómeno de retro-ionização (*back-ionization*).

Pela figura 6 verifica-se a deposição de uma camada de tinta na superfície do objecto. À medida que a camada de tinta aumenta, o potencial eléctrico através da espessura aumenta como consequência da acumulação de partículas carregadas e iões na superfície. Num dado momento, o potencial é excedido e ocorrem faíscas na superfície ou mesmo na camada de pó. O resultado desta descarga é a criação de iões bipolares. Enquanto os iões negativos são retidos pelo substrato, os iões positivos vão ser repelidos em direcção à pistola, dando origem ao fenómeno de retro-ionização [2,5].

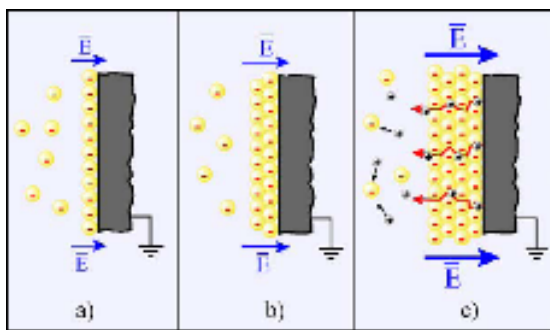


Figura 6 - Fenómeno de retro-ionização (adaptado de [6]).

As consequências deste efeito limitante traduzem-se essencialmente em defeitos de superfície como mau aspecto, diferenças de espessura, entre outros.

No presente trabalho e com o objectivo de compreender a razão de ocorrência destes fenómenos, desenvolveu-se um método de ensaio de aplicabilidade de tintas em pó.

Por outro lado, identificaram-se e estudaram-se os parâmetros mais importantes que caracterizam uma tinta em pó e que influenciam a sua aplicabilidade.

1.2 Contributos do Trabalho

Com a realização desta tese foi possível desenvolver um método de aplicabilidade de tintas em pó, que permitisse distinguir tintas em pó da CIN de tintas em pó da concorrência. Para complementar este método, seleccionaram-se algumas propriedades das tintas em pó que têm influência na sua aplicabilidade.

Devido à falta de informação disponível sobre este tema e ao reduzido conhecimento da empresa, este projecto apresenta um carácter bastante inovador, trazendo vários benefícios para a empresa, pois caso ocorra uma queixa por parte de um cliente em relação à aplicabilidade das tintas, a empresa CIN dispõe já de meios para avaliar o desempenho da tinta.

1.3 Organização da Tese

No capítulo 1 são descritos os fundamentos teóricos de tintas em pó, processo de fabrico, técnicas de aplicação: leito fluidizado, leito fluidizado electrostático, aplicação triboeléctrica e aplicação electrostática, focando-se na aplicação electrostática e efeitos limitantes desta.

No capítulo 2 é apresentado o estado actual sobre os efeitos limitantes na aplicabilidade de tintas em pó, assim como alguns factores que influenciam a aplicabilidade.

No capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais, bem como o método utilizado para a medição da resistividade de tintas em pó.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões do método de ensaio de aplicabilidade de tintas em pó e dos parâmetros que influenciam a sua aplicabilidade.

No capítulo 5 apresentam-se as conclusões.

Por fim, no capítulo 6 encontra-se uma avaliação final do trabalho realizado.

2 Estado da Arte

Nos últimos anos, as tintas em pó têm sofrido um crescimento constante, apresentando actualmente uma elevada competitividade. No entanto, é necessário que os produtores de tintas em pó desenvolvam continuamente soluções inovadoras, de forma a manterem as vantagens competitivas sobre as outras formas de revestimento por pintura. Um dos aspectos que necessita de ser estudado relativamente às tintas em pó é a sua aplicabilidade, sobretudo em superfícies concavas profundas. Ao longo dos anos, alguns estudos têm vindo a ser realizados nesta área.

Lange [2] afirma que o desenvolvimento das tintas em pó está fortemente relacionado com os eventos ecológicos da década de 60 e 70 que decorreram nos Estados Unidos da América. Foi em Los Angeles que surgiu a primeira lei para regulamentar a emissão de COVs (Compostos Orgânicos Voláteis), emitidos para a atmosfera na aplicação das tintas.

Castle [10] refere que devido a esta lei, ocorreram mudanças drásticas tanto no equipamento de aplicação das tintas, como na própria formulação, permitindo que as tintas em pó utilizadas para fins decorativos, tivessem pela primeira vez uma espessura suficiente para ser aplicada.

Um dos aspectos mais relevantes nas tintas em pó, é a aplicabilidade destas. Ao longo do tempo, surgiram várias técnicas de aplicação, como a aplicação por leito fluidizado, leito fluidizado electrostático, entre outras.

Wang et al. [11] relatam que a aplicação electrostática é o processo mais utilizado a nível mundial na aplicação de tintas em pó.

Biris et tal. [12] referem que há dois efeitos limitantes na aplicação electrostática: o efeito de retro-ionização e o efeito da gaiola de Faraday, centrando o seu estudo no segundo. O efeito da gaiola de Faraday deve-se à dificuldade de aplicar partículas de tintas carregadas electricamente em áreas de difícil acesso, como superfícies concavas profundas. Através da variação da voltagem da pistola Corona e do ângulo de incidência, concluíram que a penetração nas gaiolas de Faraday seria facilitada diminuindo a voltagem, o que diminui a carga das partículas, e aumentando o ângulo de incidência. Além disso, concluíram também que a utilização de partículas com elevado tamanho médio facilita a penetração nas gaiolas de Faraday.

Puls [13] investigou o efeito da gaiola de Faraday na aplicação electrostática de tinta em pó e explicou quais os parâmetros que devem ser controlados de modo a atenuar este efeito.

Este autor concluiu que os parâmetros mais importantes são a voltagem, o caudal de ar e a posição da pistola.

Utilizando uma voltagem inferior à mínima recomendável, apesar de diminuir a eficiência de transferência, a eficiência efectiva de aplicação da tinta aumenta porque aumenta a penetração em áreas de difícil acesso, sendo necessário menor quantidade de pó para se obter a espessura adequada. Aumentando a corrente de ar, aumenta-se a velocidade do pó, ou seja, a inércia das partículas. Finalmente, a posição da pistola foi determinada por tentativa erro devido às diferentes aplicações estudadas.

Mazumder et al. [14] estudaram a influência de diferentes propriedades físicas da tinta em pó, no desempenho do processo de aplicação electrostática. Estes investigadores descobriram que a distribuição do tamanho de partícula tem um efeito importante, tanto na eficiência de transferência como na aparência do filme aplicado. Deposição consistente, uniformidade da camada de pó e espessura de filme curado, obtêm-se a partir de valores baixos do diâmetro médio das partículas. Todavia, estes investigadores concluíram que o principal problema da utilização de partículas finas, é o facto de serem bastante coesas e formarem facilmente aglomerados, o que diminui a eficiência de transferência. De modo a que a eficiência de transferência seja elevada, a corrente de ar deve ser ajustada para que as partículas finas se aproximem da superfície a ser pintada.

Partículas de maiores dimensões possuem uma maior inércia e carga, depositando-se assim mais eficientemente no substrato.

A fluidização é também de extrema importância. De forma a obter um aspecto uniforme, a tinta em pó deve fluir através da pistola, e apresentar-se bem disperso. A mínima alteração na dispersão e características de fluidização, altera as propriedades do filme. Tintas com distribuições de tamanhos de partículas semelhantes podem apresentar diferentes graus de fluidização, devido à sua formulação e diferentes tratamentos de superfície (por exemplo, devido à adição de aditivos que contribuem para uma melhor fluidização).

Hughes [9] afirmou que a medição de parâmetros eléctricos deve ser de extrema importância para os produtores de equipamento, produtores de tintas em pó e seus utilizadores. O conhecimento da resistividade das partículas de pó é essencial para compreender o comportamento do sistema.

Deste modo, após vários estudos realizados o autor conclui que partículas com uma resistividade superior a 10^{14} ohm·cm apresentam uma adesão aceitável quando aplicadas em superfícies concavas profundas. Partículas com uma resistividade superior a 10^{17} ohm·cm apresentam uma excelente adesão mas dificilmente adquirem carga, verificando-se um fenómeno de retro-ionização.

Por outro lado, quando a resistividade é inferior a 10^{13} ohm·cm, as partículas adquirem eficientemente carga mas a sua adesão é fraca.

Deste modo, um compromisso entre uma boa adesão e uma boa aquisição de carga, verifica-se quando a resistividade é cerca de 10^{14} ohm·cm.

A Evonik Industries [15] realizou um estudo sobre a influência de aditivos na qualidade, aparência e desempenho das tintas em pó. Neste estudo, realizaram um teste onde observaram o efeito da gaiola de Faraday na aplicação Corona.

Os testes foram conduzidos num painel de alumínio com as seguintes dimensões: 18x15 cm, com uma profundidade de 3 cm e uma largura de reentrância de 3 cm, onde três tiras de alumínio (3x15 cm) foram colocadas em posições específicas, duas na superfície do painel e uma na concavidade, tal como se pode observar na figura 7.

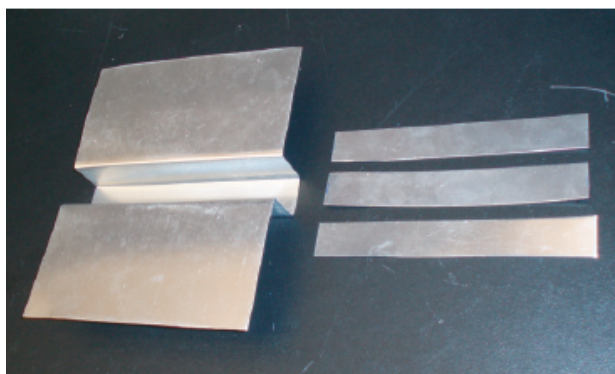


Figura 7 - Painel e tiras de alumínio utilizadas no ensaio do efeito da gaiola de Faraday (adaptado de [7]).

Por comparação das massas de tinta em pó depositada nas diferentes tiras de alumínio, foi possível estudar o efeito da gaiola de Faraday na aplicabilidade das tintas.

A aplicação electrostática de tintas em pó é um processo complexo que requer a optimização de vários parâmetros.

Em casos pontuais, as tintas CIN apresentam desvantagens em comparação com as tintas de alguns fornecedores internacionais. Por isso, e devido ao reduzido conhecimento da empresa sobre estes fenómenos, a empresa tem todo o interesse em apoiar este projecto.

3 Descrição Técnica

Para melhorar a aplicabilidade de tintas em pó foi essencial conhecer alguns fenómenos limitantes como o efeito da gaiola de Faraday. Deste modo, foi desenvolvido um método de ensaio de aplicabilidade de tintas em pó.

Foram também identificadas propriedades críticas na aplicabilidade de tintas em pó e a sua influência.

3.1 Parâmetros que caracterizam uma tinta em pó

3.1.1 Fluidização

A aplicação electrostática de tintas em pó depende para além de outros factores da capacidade de fluidização do pó. O fluidometro caracteriza este comportamento indicando imediatamente se a tinta em pó está ou não apta a ser projectada.

A determinação do índice de fluidez de uma tinta em pó é efectuada utilizando um fluidometro AS100 - SAMES (figura 8), segundo a Norma de Inspeção e Ensaio NCIN 002.

Segundo esta norma, deve-se: pesar uma dada quantidade de pó para o recipiente, abrir o ar e após estabilizar 1 minuto, medir a altura do pó fluidizado (h). Desligar o ar, deixar estabilizar mais 1 minuto e medir a altura do pó em repouso (h_r). Voltar a fluidizar o pó, recolher uma amostra de pó durante 30 segundo e pesar esta amostra (m_{30}).

O índice de fluidez é calculado da seguinte forma:

$$IF = \frac{h}{h_r} \times m_{30} \quad (3.1)$$

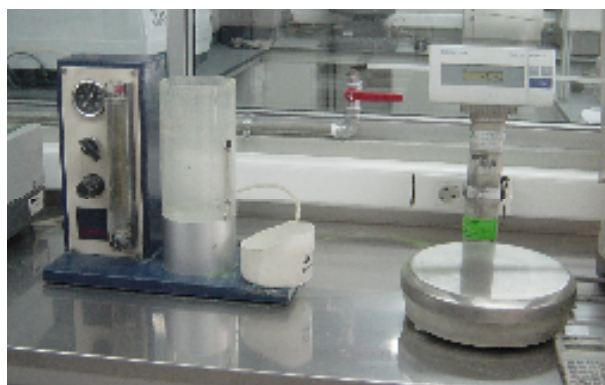


Figura 8 - Material utilizado para a medição do índice de fluidez.

3.1.2 Granulometria

A determinação da distribuição granulométrica de uma tinta em pó é efectuada segundo a Norma de Inspeção e Ensaio NCIN 010.

O granulómetro utilizado é o MALVERN-MASTERSIZER S, que está representado na figura 9.



Figura 9 - Granulómetro MALVERN - MASTERSIZER S.

A classificação da característica granulométrica é feita pelos seguintes parâmetros:

- % em volume para $D \leq 10 \mu\text{m}$;
- % em volume para $D \leq 103 \mu\text{m}$;
- D_{50} -diâmetro médio em μm .

em que D se refere ao diâmetro das partículas.

Consideram-se partículas finas, partículas com diâmetro inferior a $10 \mu\text{m}$ e partículas grossas, como sendo as partículas com diâmetro superior a $103 \mu\text{m}$.

O que se pretende obter é o menor número de partículas finas e de partículas grossas.

A determinação da distribuição granulométrica, tal como a medição do índice de fluidez são parâmetros obtidos durante o controlo de qualidade dos produtos.

3.1.3 Massa volúmica

A determinação da massa volúmica de tintas em pó foi realizada de acordo com a norma ISO 8130-3. O princípio baseia-se na substituição de uma certa quantidade de líquido de massa volúmica conhecida pela tinta em pó.

Um picnómetro de volume conhecido, contendo tinta em pó, é cheio de líquido. O volume deste líquido é calculado dividindo a massa do líquido colocado pela massa volúmica do líquido. O volume de tinta em pó é então determinado pela subtracção deste volume ao volume do picnómetro.

O líquido de deslocamento utilizado é o n-heptano, pois não dissolve nem reage com a tinta em pó.

Na figura 10 apresenta-se a montagem da determinação da massa volúmica de tintas em pó.



Figura 10 - Montagem experimental da determinação da massa volúmica de tintas em pó.

3.1.4 Resistividade eléctrica

Para a medição da resistividade de tintas em pó, construíram-se pastilhas de pó com diâmetro de 50 mm e espessura de 2 mm, prensadas a 40 bar durante 10 minutos, utilizando a forma da figura seguinte.



Figura 11 - Forma de alumínio para a construção de pastilhas de tinta em pó.

Para estas medições, a técnica utilizada é a espectroscopia de impedância electroquímica.

3.1.4.1 Espectroscopia de impedância electroquímica

A resistência eléctrica pode ser definida como a capacidade de um sistema se opor à passagem de corrente eléctrica, na existência de uma diferença de potencial aplicada. Pela lei de Ohm, a resistência é dada por:

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.2)$$

em que V é voltagem e I é a corrente eléctrica.

Contudo, no mundo real, existem sistemas com comportamentos bastante complexos, por isso é necessário abandonar o conceito simples de resistência. Assim, por sua vez, utiliza-se o conceito de impedância. Tal como a resistência, a impedância mede a capacidade de um sistema resistir à passagem de corrente eléctrica [16]. Todavia, ao contrário da resistência eléctrica, a impedância pode lidar com fenómenos dependentes do tempo ou frequência.

Desta forma, a impedância (Z) é dada por:

$$Z = \frac{V(t)}{i(t)} = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (3.3)$$

em que j representa o número imaginário ($j = \sqrt{-1}$).

As medições de impedância são geralmente efectuadas aplicando uma perturbação sinusoidal na voltagem, $V(t) = V_0 \cos(\omega t)$, sendo a resposta da corrente $i(t) = i_0 \cos(\omega t - \phi)$, desfasada e amortecida/ampliada. Nestas expressões, $V(t)$ e $i(t)$ referem-se à evolução da voltagem e da corrente ao longo do tempo t , V_0 e i_0 referem-se à amplitude da perturbação efectuada/observada nos sinais da voltagem e da corrente, e ω refere-se à frequência angular. A relação entre a frequência angular, expressa em radianos por segundo, e a frequência f expressa em Hertz, é dada por:

$$\omega = 2\pi f \quad (3.4)$$

Geralmente, na resposta da corrente do sistema ocorre um desfasamento comparativamente à perturbação aplicada na voltagem, o qual pode ser caracterizado pelo ângulo de fase ϕ . Uma representação da relação entre a perturbação sinusoidal da voltagem e a resposta da corrente pode ser observada na figura 12:

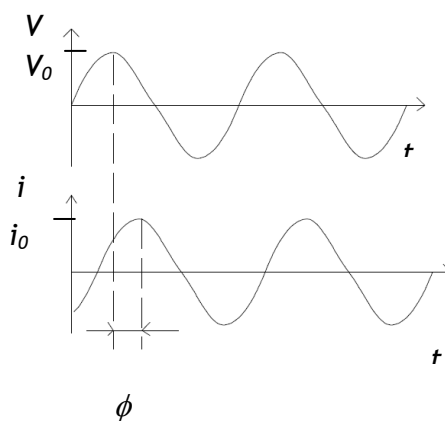


Figura 12 - Representação da perturbação da voltagem e a resposta sinusoidal da corrente.

Resumindo, a impedância pode ser descrita em termos de uma magnitude de impedância Z_0 e ângulo de fase ϕ , ou em termos de uma componente real ($Z_{real} = Z_0 \cos \phi$) e de uma componente imaginária ($Z_{imag} = Z_0 \sin \phi$) [16].

Tipicamente, os diagramas de impedância são representados em função da componente real e da componente imaginária, sendo denominados por diagrama de Nyquist. No entanto, em sistemas de maior complexidade, onde os valores de impedância se distribuem por várias ordens de grandeza, torna-se mais útil a representação em escala logarítmica da magnitude de Z e do ângulo de fase ϕ em função de ω , também designada por diagrama de Bode [17].

Para o caso em estudo, o diagrama de Nyquist e respectivo diagrama de Bode apresentam-se do seguinte modo:

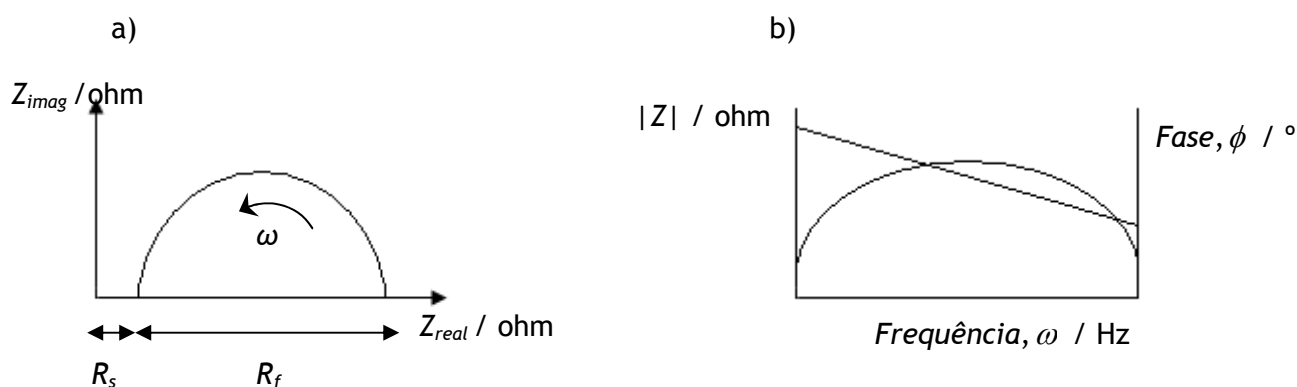


Figura 13 - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para o sistema em estudo.

Como se pode observar, a componente imaginária apresenta uma resposta semicircular, onde o ponto mais à esquerda do diagrama de Nyquist corresponde às frequências mais elevadas, decrescendo à medida que o ponto progride da esquerda para a direita.

Na análise dos resultados de espectroscopia de impedância electroquímica, utiliza-se geralmente o conceito de circuito equivalente, pois parte-se do princípio que qualquer célula electroquímica pode ser representada por um análogo eléctrico [17]. Convém salientar que estes circuitos equivalentes pressupõem um comportamento linear do sistema.

A interpretação dos ensaios de espectroscopia de impedância electroquímica é realizada a partir do ajuste dos dados experimentais a um dado circuito equivalente. Esse circuito é constituído por uma combinação de resistências (R) e capacitâncias (C).

No caso em estudo o circuito equivalente apresenta-se do seguinte modo, em que R_s é a resistência óhmica, R_f é a resistência faradáica e CPE é o elemento de fase constante.

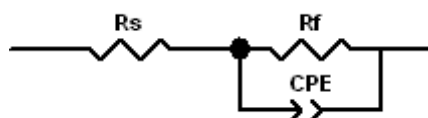


Figura 14 - Representação do circuito equivalente para a modelização dos espectros EIS.

A resistência óhmica, pode ser definida como a contribuição das resistências dos fios eléctricos e da resistência interna dos eléctrodos utilizados (figura 15). A resistência faradáica, ou resistência à transferência de carga pode ser definida como a resistência à adição ou remoção de electrões [17].

O elemento de fase constante surgiu na década de 40 representando um desvio à idealidade do sistema.

Um sistema electroquímico controlado pelo passo de transferência de carga deveria comportar-se como um circuito RC em paralelo, apresentando no diagrama de Nyquist uma resposta equivalente a um semi-círculo, onde o ângulo de intersecção com a abcissa seria de 90° (por exemplo, um semicírculo perfeito) [18]. Na prática isso raramente acontece, surgindo semicírculos achatados, cujo centro se situa abaixo do eixo real [17].

As depressões dos semicírculos têm sido explicadas por vários fenómenos dependendo do sistema em estudo. A explicação mais utilizada é o facto de o sistema não ser homogéneo, surgindo geralmente em sistemas porosos (tridimensionais), que é o caso das tintas em pó [18].

Matematicamente, o elemento de fase constante apresenta a seguinte resposta:

$$Z = \frac{1}{T(j\omega)^P} \quad (3.5)$$

No caso ideal, $T = C$ e P é igual a 1 (logo o ângulo de fase é 90°). Mas na realidade, P varia entre 0.9 e 1, sendo o ângulo de fase constante mas inferior a 90° [18].

Quando P é próximo de 1, o elemento de fase constante assemelha-se a uma capacitância pura, porém o ângulo de fase é inferior a 90° , para toda a gama de frequências.

A condutividade de uma tinta em pó é dada pela seguinte expressão [19]:

$$\sigma = \frac{1}{R_f} \frac{\ell}{A} \quad (3.6)$$

Em que R_f é a resistência da tinta em pó, ℓ e A são a espessura e área da amostra, respectivamente.

A resistividade da tinta é dada pelo inverso da condutividade.

3.1.4.2 Metodologia experimental

Os ensaios de espectroscopia de impedância electroquímica foram realizados num potenciostato tipo IM6ex da marca Zahner-elektrik, com controlo potenciostático (figura 15) e um módulo de análise de resposta em frequência. As medidas de impedância efectuaram-se na gama de frequência de 1 Hz a 100 kHz , com uma amplitude de sinal imposto de 10 mV (amplitude suficientemente baixa para garantir uma resposta linear) sobre o potencial de circuito aberto de cada amostra de tinta. O manual de utilização do equipamento está descrito no anexo 1.

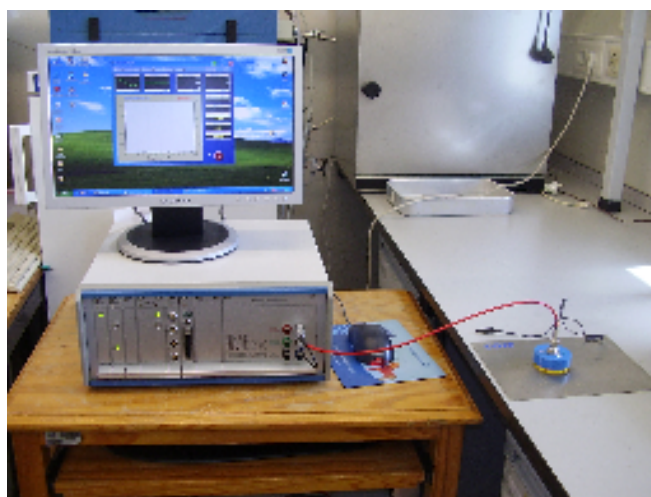


Figura 15 - Potenciostato tipo IM6eX da marca Zahner-elektrik.

3.1.5 Morfologia de partículas de tinta em pó

A análise da morfologia de partículas de tinta em pó foi efectuada através de microscopia electrónica de varrimento (SEM), no CEMUP (Centro de Materiais da Universidade do Porto), no microscópio electrónico JEOL JSM - 6301 F.

3.2 Método de ensaio de aplicabilidade de tintas em pó

O princípio deste método baseia-se na aplicação electrostática de diferentes tintas em pó, num painel de aço-inox, com duas concavidades diferentes, onde se pretende testar o efeito da gaiola de Faraday e medir a eficiência de deposição em diferentes superfícies.

Para a elaboração deste método de ensaio, teve-se como base um estudo realizado pela Evonik Industries [15]. Neste estudo, os testes foram conduzidos num painel de alumínio, onde três tiras de alumínio foram colocadas especificamente, uma na concavidade e duas na superfície.

Este painel foi colocado numa cabine e ligado à terra e as três tiras de alumínio foram pesadas antes e depois da aplicação da tinta em pó. Por comparação da massa de pó depositada na tira colocada na concavidade (m_{interna}), com a média das massas depositadas nas duas tiras de superfície ($m_{\text{superfície}}$), foi possível estudar o efeito da Gaiola de Faraday através da razão destas massas, dada pela seguinte expressão:

$$R_F = \frac{m_{\text{interna}}}{m_{\text{superfície}}} \quad (3.7)$$

Estes estudos revelaram que para $R_F = 0\%$ o efeito da gaiola de Faraday é preponderante e para $R_F = 100\%$, o efeito da gaiola de Faraday é desprezável.

Os ensaios foram realizados segundo o documento descrito no anexo 2.

Visto que este método é muito sensível, algumas variáveis têm de ser controladas com rigor para que os ensaios sejam reprodutíveis. Por isso, deve começar-se por controlar as condições ambientais, bem como definir os parâmetros eléctricos da pistola. As tiras de aço devem ser colocadas nas suas devidas posições, bem encostadas ao painel mas com cuidado para não ficarem empenadas, visto que são muito maleáveis. Além disso, o painel deve ficar bem fixo e após colocação das tiras, colocam-se as garras de crocodilo de forma a ocuparem a menor área possível. A pistola deve ser colocada no suporte e este deve estar centrado em relação ao painel, devendo permanecer imóvel durante a aplicação. Após aplicação, as tiras de aço devem ser retiradas com cuidado para que a tinta em pó não caia, sendo depois colocadas na estufa. Finalmente, pesam-se as tiras de aço.



Figura 16 - Aplicação de uma tinta em pó e respectiva instalação.

4 Resultados e Discussão

Foram seleccionadas seis tintas em pó: quatro da CIN e duas da concorrência. As tintas em pó da concorrência foram escolhidas, pois apresentam-se como contra-tipos de duas tintas em pó utilizadas. O poliéster branco da concorrência é contra-tipo do poliéster branco D e ambas as tintas em pó são reconhecidas pela sua boa aplicabilidade por parte dos clientes. Quanto ao epóxi poliéster cinzento, testamos uma tinta em pó da concorrência, reconhecidamente com boa aplicabilidade, comparativamente com o seu contra-tipo CIN. Este produto CIN encontra-se fora de parâmetros ao nível da granulometria, tendo um diâmetro médio baixo (maior quantidade de partículas finas), aproveitando-se deste modo para testar o efeito de uma granulometria deste tipo. Seria importante comparar com o mesmo produto e granulometria normal, mas por falta de tempo não foi possível. O poliéster creme foi seleccionado visto que os clientes possuem uma boa opinião acerca da sua aplicabilidade.

Os resultados obtidos e a discussão dos mesmos apresentam-se de seguida.

4.1 Parâmetros que caracterizam uma tinta em pó

4.1.1 Fluidização

Para o cálculo dos índices de fluidez, os ensaios foram realizados em triplicado segundo a norma referida anteriormente (secção 3.1.1).

Para o epóxi poliéster da concorrência cinzento não foi possível calcular o índice de fluidez devido à reduzida quantidade de amostra disponível.

Tabela 1 - Resultados dos índices de fluidez de tintas em pó.

Produto	IF(g)
Poliéster Creme	162
Epóxi Poliéster Cinzento	96
Poliéster Branco D	178
Epóxi Poliéster Amarelo	172
Poliéster Concorrência Branco	185

Segundo a norma, os índices de fluidez podem ser classificados segundo os seguintes parâmetros:

- Superior a 140 - Muito Bom;
- Entre 120 e 140 - Bom;

- Entre 80 e 120 - Medíocre;
- Inferior a 80 - Mau.

Através da análise da tabela 1, verifica-se que apenas o epóxi poliéster cinzento apresenta um índice medíocre, tendo todos os outros um índice de fluidez muito bom, sendo o melhor para a tinta em pó da concorrência branca.

4.1.2 Granulometria

A determinação da distribuição granulométrica de uma tinta em pó é efectuada segundo a norma referida na secção 3.1.2.

Na tabela que se segue apresentam-se os critérios segundo os quais se pode classificar a granulometria de uma tinta em pó.

Tabela 2 - Resultados da distribuição granulométrica de uma tinta em pó.

Produto	% em volume para $D \leq 10.48 \mu\text{m}$	$D_{50} (\mu\text{m})$	% em volume para $D \leq 103.58 \mu\text{m}$
Poliéster Creme	6,90	41,76	94,38
Epóxi Poliéster Cinzento	10,64	31,97	99,08
Poliéster Branco D	4,79	48,49	93,14
Epóxi Poliéster Amarelo	7,58	42,89	94,78
Poliéster Concorrência Branco	5,19	43,94	95,84
Epóxi Poliéster Concorrência Cinzento	6,23	41,42	98,28

Pode-se considerar que uma tinta em pó em boas condições apresenta um diâmetro médio na ordem dos 40-50 μm [2]. Através da análise da tabela 2, é possível concluir que apenas o epóxi poliéster cinzento se afasta um pouco deste valor, tendo uma elevada percentagem de partículas finas e que contrariamente, o poliéster branco D apresenta a maior percentagem de partículas grossas.

As partículas finas são carregadas mais facilmente, tendo mais dificuldade em penetrar nas gaiolas de Faraday. Por outro lado, as partículas grossas como têm maior massa e menor velocidade caem antes de atingirem o objecto a pintar. Por isso, não é conveniente existirem elevadas percentagens de partículas finas e grossas [2], como se verifica para o caso do poliéster da concorrência branco.

4.1.3 Massa volúmica

Para o cálculo da massa volúmica das tintas em pó, os ensaios foram também realizados em triplicado segundo a norma referida anteriormente (secção 3.1.3).

Os valores das massas volúmicas são apresentados na tabela que se segue.

Tabela 3 - Resultados da determinação da massa volúmica de tintas em pó.

Produto	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$\rho_{\text{médio}}(\text{g/cm}^3)$	Desvio Padrão	$\rho_{\text{teórico}}(\text{g/cm}^3)$	Desvio _{teórico}
Poliéster Creme	1,6792	1,6734 ± 0,0082		1,69	0,97%
	1,6618				
	1,6793				
Epóxi Poliéster Cinzento	1,7134	1,7120 ± 0,0041		1,59	2,67%
	1,7064				
	1,7162				
Poliéster Branco D	1,6024	1,5998 ± 0,0108		1,704	6,12%
	1,6115				
	1,5854				
Epóxi Poliéster Amarelo	1,8690	1,8582 ± 0,0110		1,895	1,94%
	1,8620				
	1,8430				
Poliéster Concorrência Branco	1,4970	1,4982 ± 0,0027			
	1,5019				
	1,4956				
Epóxi Poliéster Concorrência Cinzento	1,5667	1,5736 ± 0,0131			
	1,5919				
	1,5621				

Pelos valores obtidos constata-se que estes são muito próximos dos teóricos (desvios inferiores a 3 % são aceitáveis, segundo a norma). Apenas para o poliéster branco D se apresenta uma grande variação entre o valor experimental e o teórico, mas tal pode dever-se ao facto de o valor teórico estar mal calculado, visto que é calculado através dos dados relativos às matérias primas, fornecidos por cada fabricante, tendo em conta a sua percentagem em cada formulação.

4.1.4 Resistividade eléctrica

Para medição da resistividade de tintas em pó, utilizou-se a técnica de espectroscopia de impedância electroquímica, tal como foi referido anteriormente.

No entanto, visto que não há dados bibliográficos da medição da resistividade de tintas em pó através desta técnica, foi necessário validar este método. Utilizou-se assim dióxido de titânio em pó [20,21,22].

As figuras 17 e 19 apresentam os diagramas de Nyquist e diagramas de Bode para este sistema, respectivamente.

A figura 18 representa a ampliação da figura 17 (circulo a vermelho). Como se pode verificar, a componente real da impedância não começa em zero, o que pressupõe a existência de uma resistência ôhmica (R_s).

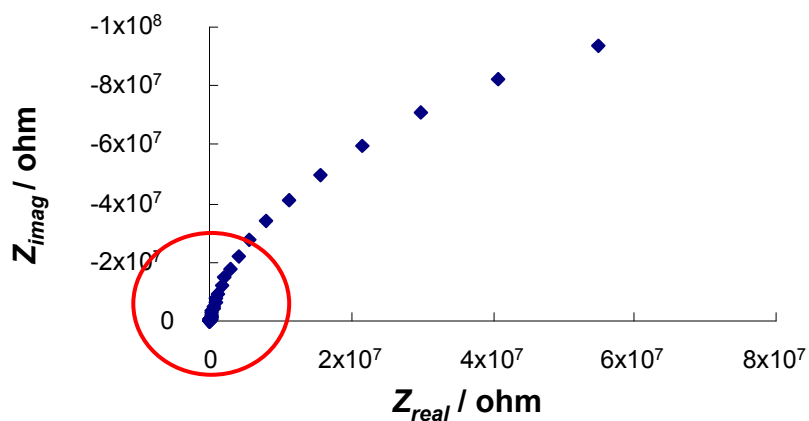


Figura 17 - Diagrama de Nyquist para o dióxido de titânio.

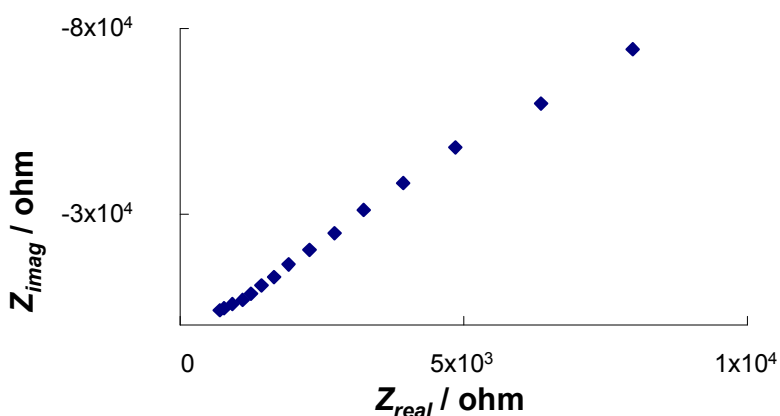


Figura 18 - Ampliação do diagrama de Nyquist para o dióxido de titânio.

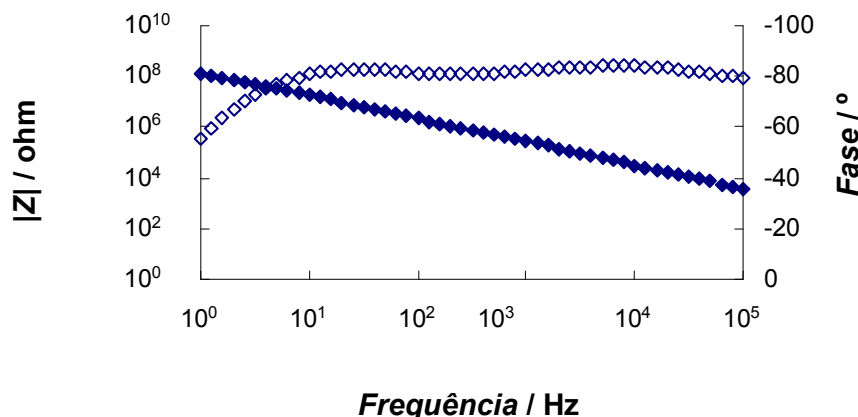


Figura 19 - Diagrama de Bode para o dióxido de titânio.

Recorrendo à equação (3.3), sabe-se que a impedância é composta por uma componente real e uma componente imaginária. No caso de uma resistência pura, a componente imaginária da resistência é zero, ϕ é zero, e a impedância não varia com a frequência. Assim, a representação de uma resistência pura no diagrama de Nyquist é um único ponto no eixo real [23].

Neste caso, nos diagramas de Bode, a magnitude da impedância surge como uma linha horizontal, independente da frequência e o ângulo de fase é também constante e igual a zero.

No caso de uma capacitância pura, a carga é directamente proporcional à diferença de potencial entre as suas placas ($q = CV$), o que em termos de corrente significa que:

$$i = \frac{dq}{dt} = C \frac{dV}{dt} \quad (4.1)$$

Deste modo, a impedância é dada por:

$$Z = \frac{V(t)}{i(t)} = \frac{1}{j\omega C} \quad (4.2)$$

A expressão (4.2) indica que a impedância de uma capacitância pura apresenta apenas uma componente complexa (imaginária) e é inversamente proporcional à frequência da perturbação.

Assim, no diagrama de Nyquist, obtém-se pontos ao longo do eixo imaginário e de ordenada inversamente proporcional à frequência, enquanto no diagrama de Bode se obtém para a magnitude da impedância uma recta de declive -1 e para o ângulo de fase uma linha horizontal a -90° [23].

Como se pode observar, o diagrama de Nyquist para o caso em estudo apresenta uma resposta semicircular, que é característica de uma resistência (R) em paralelo com uma capacitância (C). No caso do diagrama de Bode, apresenta-se uma recta com um declive -1, que é também característico de uma resistência em paralelo com uma capacitância.

Como foi referido anteriormente, o semicírculo do diagrama de Nyquist não é perfeito mas sim achatado, sendo característico de uma resistência em paralelo com um elemento de fase constante (CPE).

Neste caso, não é possível apresentar o semicírculo completo, pois para isso teria de se operar a frequências muito baixas. Devido a este facto, foi necessário fazer um ajuste dos pontos experimentais a um circuito eléctrico equivalente, no programa Z-view, que é um programa fornecido pela SCRIBNER ASSOCIATES. Este ajuste está apresentado na figura que se segue, juntamente com o circuito eléctrico equivalente.

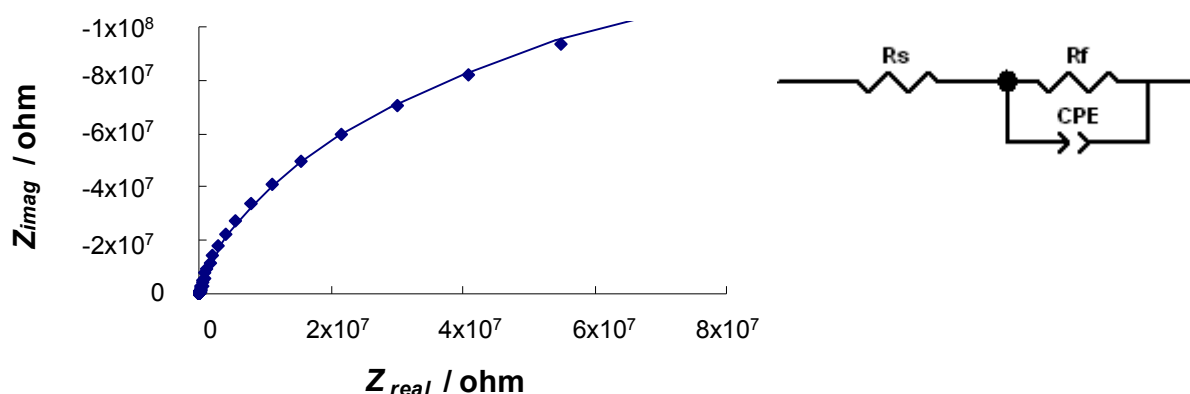


Figura 20 - Ajuste dos pontos experimentais para o dióxido de titânio e circuito eléctrico equivalente.

Os valores do ajuste obtidos para o dióxido de titânio estão representados na tabela seguinte.

Tabela 4 - Resultados do ajuste aos pontos experimentais para o dióxido de titânio.

R_s (ohm)	R_f (ohm)	T ($\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{s}^p$)	P	Resistividade ($\text{ohm} \cdot \text{cm}$)
202,7	$2,792 \times 10^8$	$1,189 \times 10^{-9}$	0,92336	$2,741 \times 10^{10}$

Pode então concluir-se que o método é válido, visto que o valor de resistividade obtido está de acordo com a literatura (para 25 ° C o valor da resistividade é superior a $10^8 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$) [24].

Para a medição da resistividade das tintas em pó, efectuaram-se três ensaios de modo a verificar a reprodutibilidade do método.

De seguida, apresentam-se os diagramas de Nyquist e Bode para o epóxi poliéster amarelo.

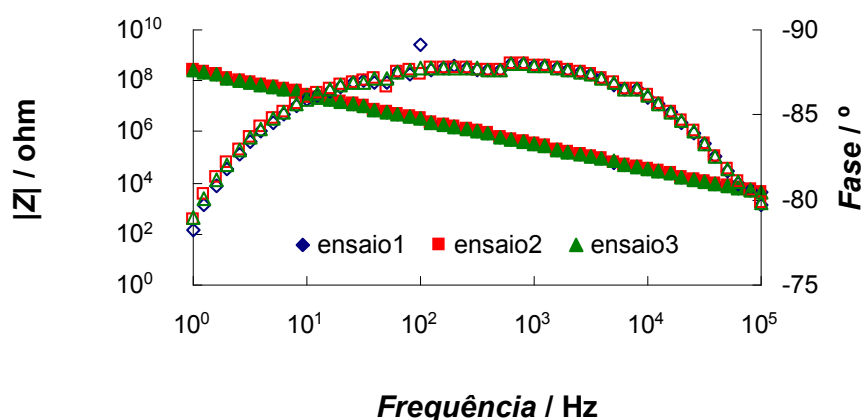


Figura 21 - Diagrama de Bode para o epóxi poliéster amarelo.

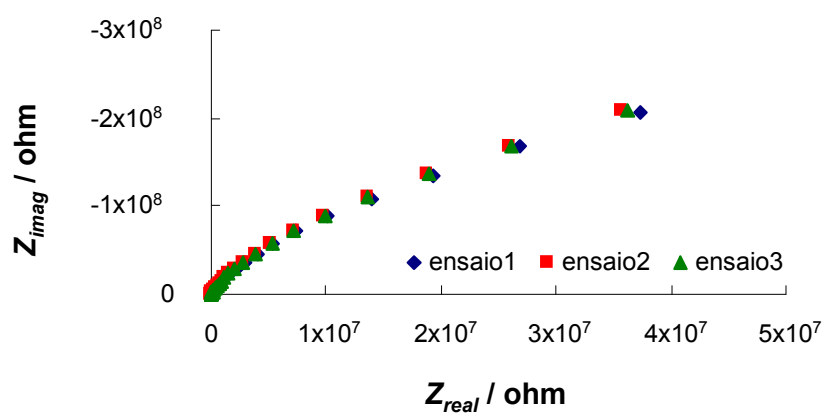


Figura 22 - Diagrama de Nyquist para o epóxi poliéster amarelo.

Como se pode observar pelos diagramas, o método é reproduzível. Tal como para o dióxido de titânio, efectuou-se o ajuste dos pontos experimentais ao circuito eléctrico equivalente no programa Z-view. Este ajuste é representado na figura seguinte, juntamente com o circuito eléctrico equivalente.

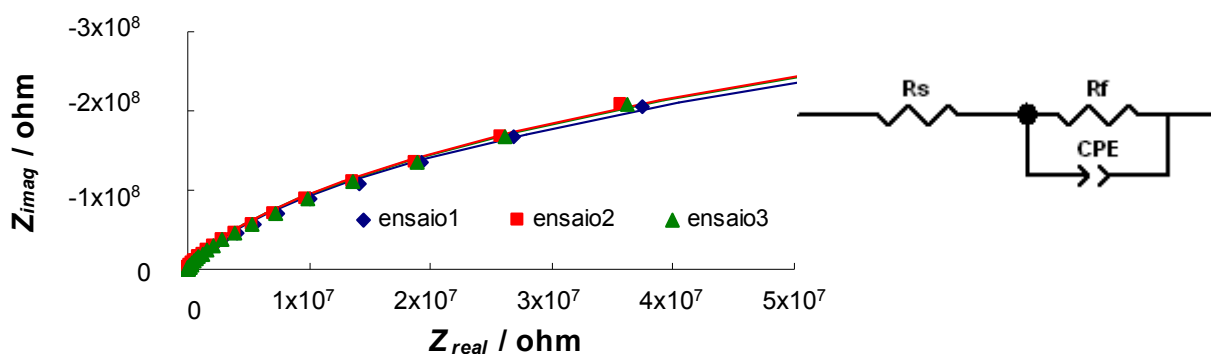


Figura 23 - Ajuste dos pontos experimentais para o epóxi poliéster amarelo e respectivo circuito eléctrico equivalente.

Os diagramas de Bode e Nyquist, tal como o diagrama onde se apresenta o ajuste dos pontos experimentais para as restantes tintas em pó, são apresentadas no anexo 3, juntamente com os parâmetros de ajuste dos pontos experimentais.

Na tabela seguinte apresentam-se os valores de resistividade média das tintas em pó em estudo.

Tabela 5 - Resultados de resistividade de tintas em pó.

Produto	Resistividade _{média} (ohm·cm)		Desvio Padrão	Desvio
Epóxi Poliéster Amarelo	$1,54 \times 10^{11}$	±	$4,85 \times 10^9$	3 %
Poliéster Creme	$1,47 \times 10^{11}$	±	$5,77 \times 10^9$	4 %
Epóxi Poliéster Cinzento	$1,85 \times 10^{11}$	±	$7,20 \times 10^9$	4 %
Poliéster Branco D	$2,17 \times 10^{11}$	±	$3,49 \times 10^{10}$	16 %
Poliéster da Concorrência Branco	$1,93 \times 10^{11}$	±	$1,00 \times 10^{10}$	5 %
Epóxi Poliéster da Concorrência Cinzento	$1,67 \times 10^{11}$	±	$5,33 \times 10^9$	3 %

Como se pode observar pela tabela anterior, a resistividade das tintas em pó analisadas, tanto as da CIN como as da concorrência, situam-se na mesma gama de valores. No entanto, tanto o poliéster branco D como o pó da concorrência branco, apresentam valores mais elevados, tendo o poliéster creme o valor mais baixo.

No caso do poliéster branco D este apresenta um elevado desvio (16 %) o que pode ser confirmado também pelo diagrama de Nyquist apresentado no anexo 3. Este elevado desvio pode dever-se ao facto de haver algumas perdas de massa de pó na produção das pastilhas, pois como é muito fino é difícil de manuseá-lo.

Segundo a literatura [9], como estas tintas em pó apresentam uma resistividade inferior a 10^{13} ohm·cm, significa que adquirem eficientemente carga mas a sua adesão é fraca. Para existir um compromisso entre uma boa adesão e uma boa aquisição de carga, a resistividade deveria ser da ordem de 10^{14} ohm·cm [9].

Na prática, durante a aplicação destes tintas, não se verifica esta fraca adesão em nenhum caso. É possível que entretanto tenham surgido novos estudos nesta área, visto que este estudo é já antigo, e que se tenha concluído que os pós que possuem um compromisso entre uma boa adesão e uma boa aquisição de carga se situam numa gama de valores de resistividade mais alargada.

As medições da resistividade foram realizadas em tinta em pó, visto ser o estado em que a tinta é aplicada. Contudo, seria interessante verificar se há diferenças entre filme curado e tinta em pó, pois caso não houvesse seria mais simples medir a resistividade do filme curado. Mais uma vez, por falta de tempo, não foi possível realizar este estudo.

4.1.5 Morfologia de partículas de tinta em pó

Para a análise da morfologia das partículas, efectuaram-se várias ampliações. Nas imagens que se seguem irão comparar-se ampliações de 200 vezes, onde se pode ter uma visão mais geral da amostra, com ampliações de 1000 vezes, onde se podem observar várias partículas com mais pormenor e por fim apresenta-se uma ampliação de 5000 vezes onde se pode observar a superfície da partícula. Na figura que se segue apresenta-se o Poliéster Branco D, como exemplo.

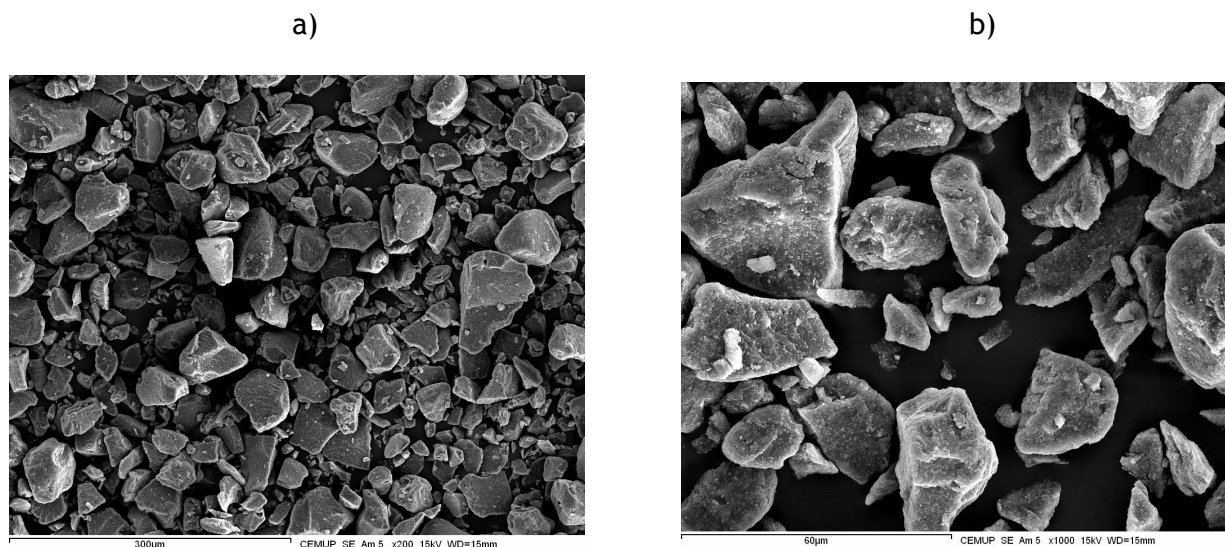


Figura 24 - Poliéster branco D com uma ampliação de 200 vezes (a) e de 1000 vezes (b).

A partir desta imagem podemos concluir que este produto é bastante irregular, possuindo uma elevada distribuição de tamanho de partículas. Além disso, pode-se observar que as partículas apresentam uma forma lascada, que provavelmente se deve à acção mecânica muito forte do moinho.

Na figura 25 apresentam-se as mesmas ampliações para o poliéster da concorrência branco, contra-tipo do anterior.

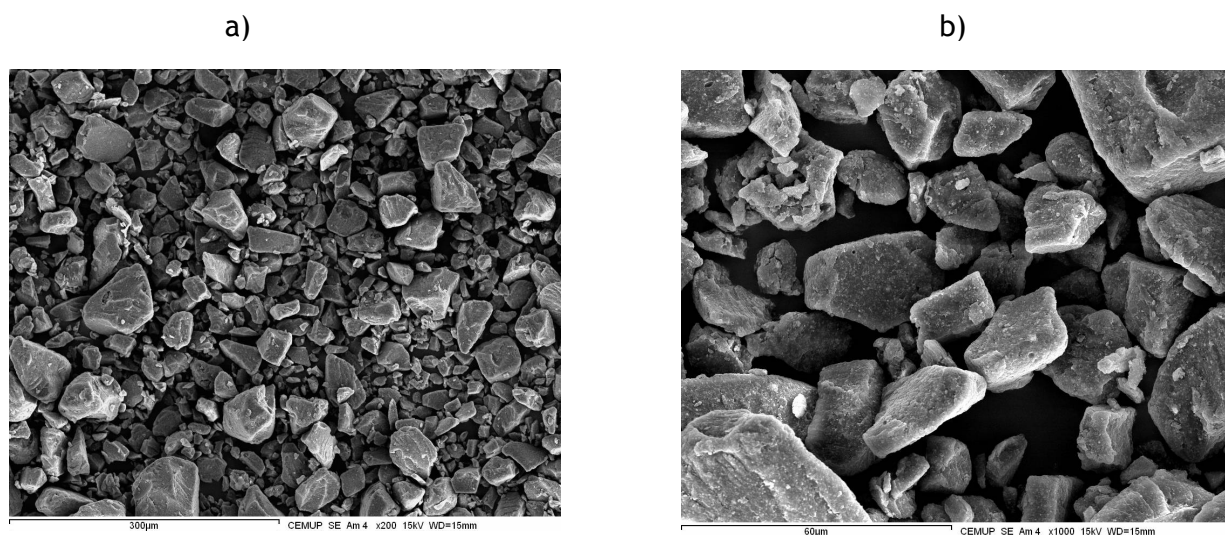
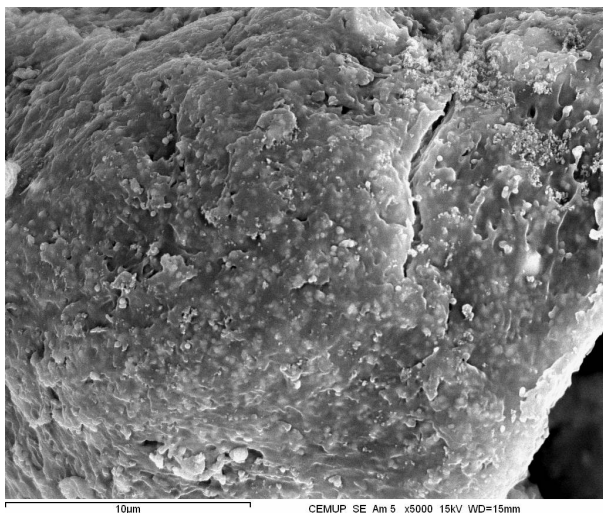


Figura 25 - Poliéster da concorrência branco com uma ampliação de 200 vezes (a) e de 1000 vezes (b).

Como se pode ver, esta tinta apresenta uma morfologia muito idêntica ao poliéster branco D, o que se pode confirmar através da imagem que se segue de uma ampliação de 5000 vezes, onde se pode observar a superfície de uma partícula.

Poliéster Branco D



Poliéster Concorrência Branco

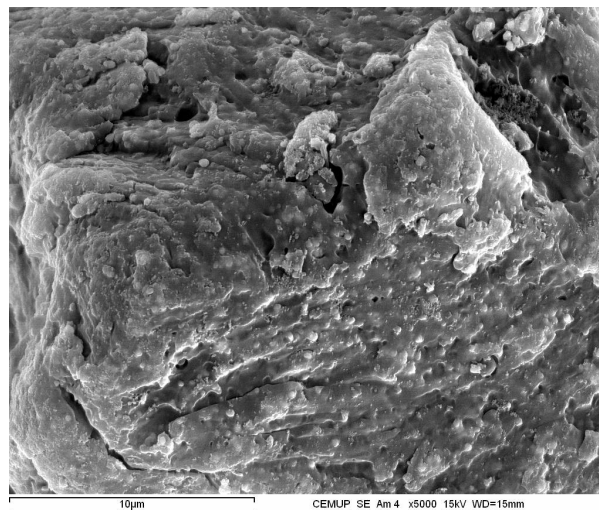


Figura 26 - Comparação do poliéster branco D com o poliéster da concorrência branco, com uma ampliação de 5000 vezes.

Ambos as tintas em pó apresentam uma superfície muito irregular.

As tintas em pó geralmente possuem uma morfologia irregular e uma elevada distribuição do tamanho das partículas, o que pode influenciar na aplicabilidade, tais como o baixo índice de fluidização, acumulação de pó na pistola, entre outros [25].

No anexo 4 encontram-se todas as fotografias tiradas destes produtos através de microscopia electrónica, apresentando todos morfologias semelhantes.

4.2 Método de ensaio de aplicabilidade de tintas em pó

O desenvolvimento do método de ensaio de aplicabilidade de tintas em pó passou por várias fases de testes, sendo estas apresentadas de seguida.

O princípio associado à aplicação é o mesmo apresentado no anexo 2.

Inicialmente, como primeira abordagem ao método, começou-se por fazer aplicações com uma pistola electrostática já com algum uso, durante 1 minuto, sendo a tinta colocada num depósito de fluidização, para alimentação à pistola. Os parâmetros da pistola utilizados foram 80 µA e 85 kV e a pistola permaneceu estática durante as aplicações a uma distância de 41,5 cm do painel, mantendo-se sempre na mesma posição, quer o painel quer a pistola.

Os resultados são apresentados em função de R_1 e R_2 que se referem ao efeito da gaiola de Faraday na concavidade mais profunda e menos profunda, respectivamente.

Para todos os ensaios, o caudal de tinta foi controlado, apresentando-se sempre constante.

Inicialmente, os resultados obtidos apresentavam uma grande variabilidade.

De seguida, começou a utilizar-se uma pistola Corona nova, com os mesmos parâmetros utilizados anteriormente, e para testar a reprodutibilidade e repetibilidade do método, bem como a influência dos operadores, foram realizados 16 ensaios no total, sendo estes efectuados por quatro operadores diferentes, onde cada operador realizou 4 ensaios.

Neste caso, testou-se o epóxi poliéster amarelo e obtiveram-se os seguintes valores: $R_1(\%) = 40,21 \pm 7,71$ e $R_2(\%) = 43,52 \pm 5,90$.

Como se pode concluir, o método não é reprodutível, apresentando uma grande variabilidade.

Para tentar compreender este facto, efectuaram-se mais testes de modo a tentar controlar todas as variáveis possíveis.

Visto que a pistola se mantém na mesma posição em todos os ensaios, que a posição do painel também não é alterada e que o caudal é constante, decidiu-se alterar o tempo de aplicação para 30 segundos, pois verificou-se que 1 minuto era muito tempo, observando-se o fenómeno de retro-ionização. O que acontece é que quando se aplica durante 1 minuto, ao fim de algum tempo, o pó começa a cair devido ao excesso de camada no objecto, o que provavelmente terá influência nos resultados, visto que alguma tinta não adere às tiras.

Para estes novos ensaios testou-se o poliéster branco D e obtiveram-se os seguintes valores:

$$R_1(\%) = 24,06 \pm 6,11 \text{ e } R_2(\%) = 29,20 \pm 3,64.$$

Como se pode constatar, continua a existir uma grande variabilidade no método, o que pressupõe que continuam a existir parâmetros que não estão perfeitamente controlados.

No entanto, todos estes ensaios foram realizados num laboratório provisório no exterior da fábrica. Devido a este factor, existiam várias correntes de ar não controladas e além disso, o piso era um pouco instável. Assim, a peça sofria alguma oscilação, não ficando imóvel como seria desejado, o que causa a variabilidade dos resultados, pois a distância entre a pistola e a peça varia e a própria trepidação pode fazer com que alguma tinta em pó caia. Para que seja possível obter um método reprodutível, é essencial que a distância entre a pistola e a peça seja sempre a mesma e que o suporte onde a pistola se encontra se mantenha sempre na mesma posição, centrado em relação à peça.

Os ensaios que se seguem foram realizados já nos novos laboratórios, com condições ambientais bem controladas. A pistola continua a ser colocada no suporte, a uma distância de 36,5 cm, a apontar para o centro do painel. O suporte do painel teve de ser adaptado, passando a ser utilizado um pendural mais forte.

Para estes primeiros ensaios no novo laboratório voltou-se a testar o poliéster branco D, obtendo-se os seguintes valores: $R_1(\%) = 36,01 \pm 11,29$ e $R_2(\%) = 53,06 \pm 17,17$.

Tal como é possível analisar, continua a existir uma grande variabilidade do método, superior à que existia nos ensaios anteriores. Porém, observou-se que devido à aspiração da cabine, as tiras de aço não permaneciam completamente imóveis, verificando-se algum tremor destas, o que pode provocar a queda de pó e alteração da distância das tiras em relação à pistola, o que resulta na variação entre ensaios. Deste modo, decidiu-se colocar três garras de crocodilo a prender as respectivas tiras de aço ao painel, como se pode observar na figura 27.

Após a realização de vários ensaios, conclui-se que a variabilidade do método é bastante inferior, por isso decidiu-se manter esta alteração.

É importante salientar que estas garras de crocodilo ocupam uma área praticamente desprezável em relação à área das tiras de aço. Portanto, pode-se concluir que apesar de estas interferirem nos ensaios, a sua influência será muito pequena, existindo da mesma forma em todos os testes.

Decidiu-se voltar a realizar 16 ensaios por quatro operadores diferentes, para se analisar a influência do operador e a reprodutibilidade e repetibilidade do método, após esta alteração. Os ensaios são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 6 - Resultados dos ensaios de aplicabilidade de tintas em pó para o Poliéster Branco D.

Operador	R_1 (%)	R_2 (%)
1	$22,49 \pm 4,27$	$40,88 \pm 2,56$
2	$23,70 \pm 2,13$	$49,69 \pm 0,36$
3	$21,75 \pm 4,97$	$42,37 \pm 4,80$
4	$21,92 \pm 3,59$	$43,57 \pm 5,50$
	$21,67 \pm 3,56$	$43,04 \pm 4,90$

Pela análise da tabela 6, constata-se que existe ainda alguma variabilidade, especialmente no caso do operador 2 que apresenta valores de R_2 bastante superiores aos outros operadores, mas por outro lado, reprodutíveis entre si. Isto pode dever-se ao facto de as tiras de aço serem muito finas e portanto bastante maleáveis, logo pontualmente, podem não ficar totalmente encostadas ao painel e introduzir alguma variabilidade no método.

Se as tiras ficarem bem encostadas ao painel, não deverão ficar pintadas atrás, no entanto, em alguns casos, verifica-se que as tiras ficam empenadas, devido à sua maleabilidade, pintando-se por trás. Pela análise das tiras verifica-se que as que se apresentam pintadas atrás são as que causam maioritariamente a variabilidade do método.

No caso do terceiro operador, por exemplo, verifica-se que os ensaios apresentam alguma variabilidade, o que pode ser causado pelo que se disse acima. Neste caso, são conseguidos três ensaios reprodutíveis e um bastante diferente, o que tem influência no cálculo da média e desvio padrão.

Para validar o método além dos ensaios acima efectuados, seria necessário repetir a sequência com outro produto e ainda fazer um teste de reprodutibilidade do mesmo produto em diferentes fabricos. Só desta forma poderíamos estabelecer a sensibilidade do método e validá-lo.

Mesmo não se tendo obtido a validação ideal, decidiu-se avançar com os ensaios pois não houve tempo para aperfeiçoar o método. Realizaram-se assim, seis ensaios para os pós da CIN, pois tentou-se obter o maior número de ensaios para que a variabilidade fosse o menor possível. Para os produtos da concorrência realizaram-se menos ensaios devido à reduzida quantidade de amostra disponível.

Todos os ensaios que foram realizados para afinar o método, apresentam-se no anexo 5.

Tabela 7 - Resultados dos ensaios de aplicabilidade de tintas em pó.

Ensaio	R ₁ (%)	R ₂ (%)
Poliéster Creme	13,68±1,07	36,11±3,43
Poliéster Branco D	21,67±3,56	43,04±4,90
Poliéster Concorrência Branco	42,75±4,32	48,22±4,99
Epóxi Poliéster Cinzento	12,54±1,50	33,27±2,76
Epóxi Poliéster Concorrência Cinzento	27,43±6,81	55,52±3,75
Epóxi Poliéster Amarelo	27,57±2,78	37,83±2,33

Estes resultados permitem concluir que se conseguiu obter uma melhor reprodutibilidade entre ensaios.

Na figura que se segue apresentam-se imagens durante a aplicação e do painel após os 30 segundos de aplicação.



Garras de crocodilo

Figura 27 - Fotografias durante a aplicação e painel após aplicação do pó.

Na tabela que se apresenta de seguida, faz-se uma análise de todas as características de tintas em pó analisadas e o seu comportamento durante a aplicabilidade.

Tabela 8 - Resultados dos ensaios de aplicabilidade e parâmetros que caracterizam uma tinta em pó.

Produto	R_1 (%)	R_2 (%)	IF(g)	$D_{50}(\mu\text{m})$	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	Resistividade ($\text{ohm}\cdot\text{cm}$)
Poliéster Creme	$13,68\pm 1,07$	$36,11\pm 3,43$	162	41,76	1,6734	$1,47\times 10^{11}$
Poliéster Branco D	$21,67\pm 3,56$	$43,04\pm 4,90$	178	48,49	1,5998	$2,17\times 10^{11}$
Poliéster da Concorrência Branco	$42,75\pm 4,32$	$48,22\pm 4,99$	185	43,94	1,4982	$1,93\times 10^{11}$
Epóxi Poliéster Cinzento	$12,54\pm 1,50$	$33,27\pm 2,76$	96	31,97	1,7120	$1,85\times 10^{11}$
Epóxi Poliéster da Concorrência Cinzento	$27,43\pm 6,81$	$55,52\pm 3,75$	-	41,42	1,5736	$1,67\times 10^{11}$
Epóxi Poliéster Amarelo	$27,57\pm 2,78$	$37,83\pm 2,33$	172	42,89	1,8582	$1,54\times 10^{11}$

A tinta em pó que apresenta melhor aplicabilidade é o poliéster da concorrência branco. Olhando para as suas características e comparando com as outras tintas em pó, especialmente com o seu contra-tipo, verifica-se que uma melhor aplicabilidade poderá estar relacionada com um índice de fluidez melhor. Por outro lado, este produto apresenta também uma menor massa volúmica, o que pressupõe que a formulação da tinta é um factor muito importante, pois a massa volúmica está fortemente relacionada com a quantidade de pigmento e cargas que se colocam.

A tinta em pó que apresenta pior desempenho durante a aplicabilidade é o epóxi poliéster cinzento. Observando as características desta tinta, verifica-se que apresenta um índice de fluidez medíocre e uma elevada percentagem de partículas finas, o que se traduz na sua fraca aplicabilidade. Neste caso, pensa-se que a distribuição de tamanho de partícula é importante para a aplicabilidade, tanto a nível da sua capacidade de fluidização, como na capacidade de ultrapassar fenómenos como a gaiola de Faraday.

Tal como já foi referido anteriormente, é necessário existir um equilíbrio entre a percentagem de partículas finas e a percentagem de partículas grossas, para se obter uma boa aplicabilidade, como no caso do poliéster da concorrência branco.

Analisando os valores de resistividade verifica-se que as duas tintas em pó que apresentam melhor aplicabilidade (poliéster branco D e poliéster da concorrência branco) são as que têm maiores valores de resistividade eléctrica. Existe o caso do epóxi poliéster cinzento que possui uma resistividade também elevada mas a sua fraca aplicabilidade deverá estar relacionada com o seu índice de fluidez e granulometria.

Para trabalho futuro, a resistividade eléctrica poderá ser um factor a ter em conta na formulação de uma tinta em pó, mas será também importante medir a carga das partículas.

Durante os ensaios, verificou-se que o poliéster da concorrência branco penetrava mais rapidamente nas concavidades do que o seu contra-tipo CIN. O que sugere que a carga das partículas influencia a sua aplicabilidade.

Por análise da morfologia das partículas das tintas em pó, observa-se que estas se apresentam muito semelhantes. Logo, este parâmetro também não deverá ter grande impacto nas diferenças de aplicabilidade entre os produtos estudados.

Como se pode observar, R_2 é sempre superior a R_1 . Tal pode dever-se ao facto da aspiração da cabine puxar o ar para o lado esquerdo, e/ou devido ao facto de a concavidade z_2 ser menos profunda, o que quererá dizer que a largura de cada cavidade será menos influente que a sua profundidade.

Aparentemente as tintas em pó com base em poliésteres garantem uma melhor aplicabilidade que as tintas em pó baseadas em epóxi poliéster.

Visto que o método de ensaio é extremamente sensível, é necessário controlar alguns parâmetros com muito cuidado, como por exemplo: a forma como se colocam as tiras para não empenarem, a distância entre a pistola e o painel, a posição tanto da pistola como do painel e os parâmetros da pistola.

5 Conclusões

A presente tese teve como principal objectivo o desenvolvimento de um método de ensaio de aplicabilidade de tintas em pó, que permitisse a comparação do desempenho de diferentes tintas, verificando-se como conseguem ultrapassar o fenómeno limitante da gaiola de Faraday. Foi também estudada a influência na aplicabilidade das tintas em pó das seguintes características: distribuição do tamanho de partículas, fluidez, massa volúmica, resistividade eléctrica e morfologia das partículas.

Quanto ao primeiro objectivo, concluiu-se com sucesso que o método de ensaio desenvolvido era reprodutível, permitindo comparar a aplicabilidade de diferentes tintas em pó. No entanto, a validação deste método não foi possível fazer durante o período em que decorreu o estudo. Verifica-se que o método é muito sensível mas exige um controlo apertado das condições operatórias de forma a apresentar melhor reprodutibilidade. Estas condições são: a forma como se colocam as tiras metálicas, a distância entre a pistola e o painel, a posição tanto da pistola como do painel e os parâmetros da pistola.

O método de ensaio da aplicabilidade desenvolvido apresenta diversas potencialidades, pois no futuro a empresa terá a capacidade de desenvolver produtos com mais valências.

Foram seleccionadas seis tintas em pó diferentes, quatro da CIN e duas da concorrência, e através da sua análise verificou-se que as cinco características que podem influenciar a sua aplicabilidade são igualmente importantes, não podendo ser analisadas individualmente, inclusive foi necessário desenvolver um método de medição da resistividade de tintas em pó, o que foi conseguido com sucesso.

Após a realização deste trabalho concluiu-se que as tintas em pó da concorrência apresentam um melhor desempenho durante a sua aplicação do que as tintas em pó da CIN, verificando-se em todos os casos que o efeito da gaiola de Faraday na concavidade menos profunda (R_2) é inferior ao efeito da gaiola de Faraday na concavidade mais profunda (R_1).

Aparentemente as tintas em pó com base em poliésteres garantem uma melhor aplicabilidade que as tintas em pó baseadas em epóxi poliéster.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos Realizados

A presente tese teve dois objectivos fundamentais: o desenvolvimento de um método de ensaio de aplicabilidade de tintas em pó, de forma a compreender o efeito da gaiola de Faraday e a distinguir os diferentes produtos, quer da CIN quer da concorrência, e a selecção de um conjunto de características das tintas em pó que afectam a sua aplicabilidade.

Embora se tenha conseguido desenvolver um método de ensaio, este necessita de ser melhorado, faltando a validação do método.

Conseguiu-se também caracterizar as tintas em pó ao nível da distribuição do tamanho de partículas, fluidez, massa volúmica, resistividade eléctrica e morfologia das partículas.

Para a medição da resistividade eléctrica das tintas em pó foi necessário desenvolver um método, o que foi conseguido com sucesso.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Para a realização deste projecto foi necessário construir um painel de aço-inox e de encomendar a fornecedores as tiras de aço, o que atrasou um pouco o trabalho. Além disso, até se conseguir afinar o método foram necessárias várias tentativas, não ficando ainda perfeito, tornando-se num processo de tentativa erro um pouco moroso.

Para a medição da resistividade demorou-se algum tempo a validar o método, pois começou-se por medir a resistividade de filmes curados, depois de filmes de pó prensados e só depois se construiu a forma que permitiu medir a resistividade de tinta em pó. No entanto, todos estes passos foram importantes para compreender qual a melhor forma de efectuar as medições.

As medições da massa volúmica também levaram a alguns atrasos, pois geralmente estas medições são feitas na CIN-Maia. Contudo, os resultados que se obtinham eram muito diferentes dos valores esperados. Provavelmente, o problema estaria na bomba de vácuo. Deste modo, os ensaios passaram a ser realizados na Faculdade de Engenharia.

Como trabalho futuro sugere-se a afinação do método, onde será conveniente utilizar uma balança mais sensível, com mais casas decimais, para diminuir os erros.

Para o método de ensaio de aplicabilidade de tintas em pó sugere-se a utilização de um braço mecânico, pois uma das limitações do método é o facto de o suporte onde é colocada a pistola, não estar fixo e no caso de haver algum tremor na mão do operador, a pistola poder ser desviada.

Além disso, será interessante efectuar o teste de reprodutibilidade e repetibilidade para outra tinta em pó e analisar se há diferenças entre ordens de fabrico.

Na medição da resistividade será interessante verificar se há diferenças entre filme curado e filme não curado.

O método desenvolvido poderá servir de base para novos estudos, podendo ser implementado na formulação de novas tintas em pó da CIN.

6.3 Apreciação final

O trabalho desenvolvido ao longo do estágio, no que respeita à elaboração do método de ensaio, foi uma mais valia para a empresa, pois esta não dispunha de nenhum. Apresenta-se deste modo como um método inovador, visto que poucos estudos foram ainda publicados sobre este assunto.

Em relação às características que afectam a aplicabilidade, a medição do índice de fluidez, a medição de granulometria e massa volúmica, já eram processos utilizados pela empresa. No entanto, a medição da resistividade de tintas em pó através da técnica de espectroscopia de impedância electroquímica tornou-se num procedimento inovador, rápido e fiável, apresentando diversas vantagens visto que não requer um investimento elevado.

A nível pessoal este trabalho foi muito enriquecedor, visto que proporcionou um primeiro contacto com a indústria. Foi muito interessante conhecer a dinâmica da empresa e as necessidades dos clientes.

Referências

- [1]-Akzo Nobel, *Complete Guide to Powder Coatings*, November 1999;
- [2]-Lange, P., *Powder Coatings Chemistry and Technology*, Vincentz Network, Hannover, 2004;
- [3]-<http://www.coperion.com/Default-L1-3-506-791-792-794.aspx?st=production;of:powder;coating>, consultado em Abril de 2008;
- [4]-Kreeger, K., *Application of variables for Powder Coating Systems*, Nordson Corporation, 1996;
- [5]-Bate, D., Copland, J., Floyd, R., Tweddle, E., *The science of powder Coatings Applications*, 2, SITA Technology, United Kingdom, 1994;
- [6]-Guskov, S., *Electrostatic Phenomena in Powder Coating*, Nordson Corporation, 1996;
- [7]<http://images.google.pt/imgres?imgurl=http://www.isolucks.com.br/images/ions.jpg&imgrefurl=http://www.isolucks.com.br/aplicacao.html&h=252&w=350&sz=34&hl=pt-PT&start=1&um=1&tbnid=tW2xLTrCsSaOpM:&tbnh=86&tbnw=120&prev=/images%3Fq%3Daplic+a%25C3%25A7%25C3%25A3o%2Belectrost%25C3%25A1tica%26um%3D1%26hl%3Dpt-PT%26sa%3DN>, consultado em Junho 2008;
- [8]-Villate, J., *Electromagnetismo*, McGraw-Hill, p. 35-45, Março de 1999;
- [9]-Hughes, J. F., *Electrostatic Powder Coating*, Research Study Press Ltd, 1984;
- [10]-Castle, G. S. P., *Industrial applications of electrostatics: the past, present and future*, Journal of electrostatics, 51-52, p. 1-7, 2001;
- [11]-Wang, F., Martinuzzi, R., Zhu, J., *Experimental study of particle trajectory in electrostatics powder coating process*, Powder Technology, 150, p. 20-29, 2005;
- [12]-Biris, A. S., De, C., Yurteri, C. U., Mazumder, M. K., Sims, R. A., *Parametric Study of the Faraday cage Effect of charged particles and its implicatins in the powder coating process*, p. 995-1000, 2002;
- [13]-Puls, L. V., *The Faraday Cage Effect-it can be beat*, Powder Coating, 6, (4), August 1994;
- [14]-Mazumder, M. K., Wankum, D. L., Sims, R. A., Mountais, J. R., Chen, H., Pettit, P., Chaser, T., *Influence of Powder Properties on the Performance of Electrostatic Coating Process*, Journal of Electrostatics, 40-41, p. 369-374, 1997;
- [15]-Evonik Industries, *Aerosil and Aeroxide Fumed Metal Oxides for Powder Coatings*, November 2007;

- [16]-O'Hayne, R., Cha, S., Colella, W., Prinz, F., *Fuel Cells Fundamentals*, Wiley, p. 201-220, 2006.
- [17]-Fernandes, J., *Introdução à Espectroscopia de Impedância Electroquímica*, Curso de EIS, Dezembro 2007;
- [18]-<http://www.consultrsr.com/resources/eis/cpe1.htm>, consultado em Junho 2008;
- [19]-Gmati, F., Fattoum, A., Bohli, N., Dhaoui, W., Mohamed, A. B., *Comparative Studies of the structures, morphology and electrical conductivity of polyaniline weakly doped with chlorocarboxylic acids*, July 2007;
- [20]-Garcia-Belmont, G., Kytin, V., Dittrich, T., Bisquert, *Effect of humidity on the ac conductivity of nanoporous TiO₂*, 94, (8), p. 5261-5263, July 2003;
- [21]-Abayev, I., Zaban, A., Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., *Electronic conductivity in nanostructured TiO₂ films permeated with electrolyte*, p. 1-13, February 2003;
- [22]-Lee, K., Suryanarayanan, V., Ho, K., *A study on the electron transport properties of TiO₂ electrodes in dye-sensitized solar cells*, 91, p.1416-1420, May 2007;
- [23]-Loveday, D., Peterson, P., Rodgers, B., *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy, Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, JCT Coatings Tech, p.46-52, 2004;
- [24]-Stamate, M., Lazar, G., Lazar, I., *Anatase-Rutile TiO₂ Thin Films Deposited in a D.C. Magnetron Sputtering System*, 53, (1-2), p. 217-221, September 2006;
- [25]-Focus on Powder Coatings, *A novel approach for preparing powder coatings*, 2006, (12), p. 2-3, December 2006.

Anexo 1 Manual de utilização do espectrómetro de impedância IM6eX

Metodologia experimental

O ensaio de EIS foi realizado num potenciostato tipo IM6ex da marca Zahner-elektrik, com controlo potencioestático.

As medidas de impedância efectuaram-se numa gama de frequência de 1 Hz a 100 kHz , com uma amplitude de sinal imposto de 10 mV , sobre o potencial de circuito aberto da amostra.

A área exposta da amostra foi de 19,6 cm^2 .

Manual de utilização

A realização da técnica de espectroscopia de impedância electroquímica pode ser descrita da seguinte forma:

- Ligar o espectrómetro de impedância e deixar na posição *stop*;
- Esperar 1 minuto para calibração do aparelho;
- Aceder ao programa *Thales* no computador;
- Clicar no menu *EIS*;
- Ligar a posição *Go* no espectrómetro de impedância;
- Definir os seguintes parâmetros como se apresenta na imagem:



Figura I - Parâmetros a definir no programa.

Para guardar os ficheiros devem seguir-se os seguintes passos:

- Export ASCII list → Data list → copy list to clipboard;
- Export ASCII list → Data list → pass list to editor;
- Text list → yes;
- ZEDIT → File → Export as;
- Atribuir nome ao ficheiro e escolher directório onde se pretende gravar.

Anexo 2 Método de ensaio de aplicabilidade de tintas em pó

Através deste método de ensaio pretende-se testar o efeito da gaiola de Faraday e medir a eficiência de deposição em diferentes superfícies. Deste modo, este método permite-nos distinguir produtos com base no seu comportamento durante a aplicabilidade.

O princípio baseia-se na aplicação electrostática de diferentes pós, num painel de aço-inox.

Para o método de ensaio utilizam-se os seguintes utensílios:

- Painel de aço-inox de 30×17 cm, com duas profundidades, uma com $3,5 \times 1,9 \times 30$ cm e outra com $2,5 \times 1,3 \times 30$ cm;
- Tiras de aço com as seguintes dimensões: z_1 : $35 \times 1,9$ cm, z_2 : $35 \times 1,3$ cm e z_3 : $35 \times 2,3$ cm;
- Suporte para a pistola;
- Estufa;
- Cronómetro;
- Fita cola resistente a altas temperaturas;
- Garras de crocodilo;
- Pistola electrostática Corona, convenientemente montada numa cabine com aspiração.

A técnica utilizada está descrita de seguida.

1. Especificar os parâmetros da pistola: tensão da pistola para 85 kV e intensidade de corrente para 80 μ A;
2. Definir um caudal de pó e controlá-lo em cada aplicação;
3. Pesar as tiras de aço z_1 , z_2 e z_3 , devidamente desengorduradas ($m_{i,x}$);
4. Colocar fita-cola nas tiras na área que fica voltada para trás da peça (cerca de 5 cm), dobradas conforme a figura II;
5. Pendurar a peça no suporte que se encontra na cabine e colocar as tiras nas suas devidas posições;
6. Colocar as garras de crocodilo a prender as tiras ao painel, conforme a figura III;

7. Colocar a pistola electrostática no suporte, devidamente centrada em relação à peça, devendo permanecer imóvel durante a aplicação;
8. Ligar a aspiração da cabine;
9. Aplicar a tinta na peça durante 30 segundos, cronometrados;
10. Retirar as tiras com cuidado de modo a não retirar o pó e estufá-las convenientemente;
11. Retirar a fita-cola e medir a área da tira que está pintada (A_x);
12. Finalmente, pesar novamente as tiras de aço z_1 , z_2 e z_3 ($m_{f,x}$).



Figura II - Tiras de aço com fita cola resistente a altas temperaturas, devidamente dobradas.

O esquema de montagem apresenta-se na figura seguinte.

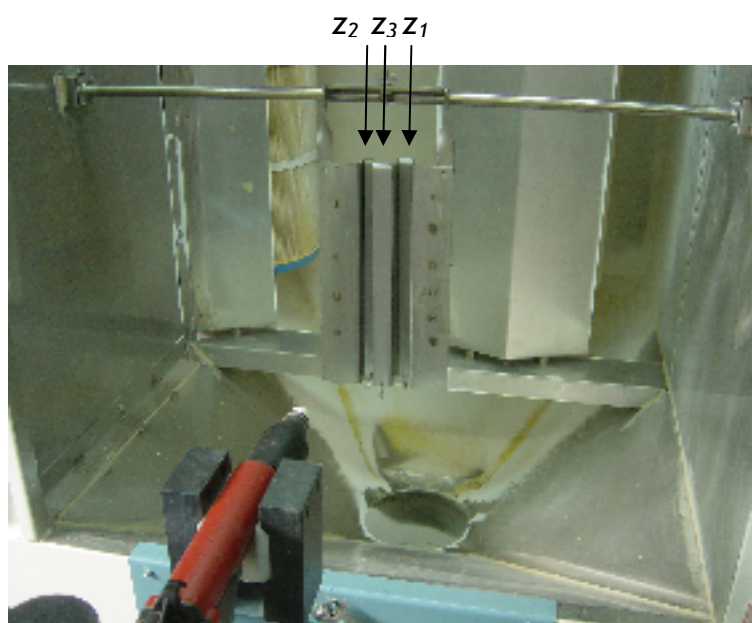


Figura III - Montagem para o método de ensaio.

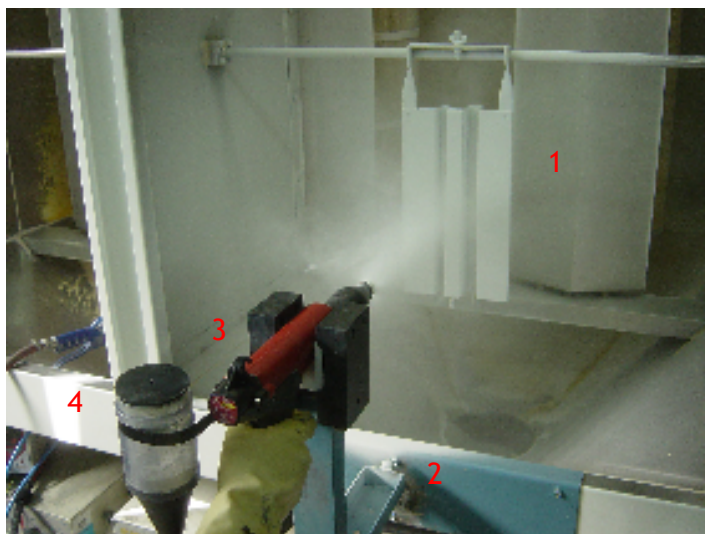


Figura IV - Aplicação electrostática.

Legenda da figura IV:

- 1- Painel de aço-inox;
- 2- Suporte da pistola;
- 3- Pistola Corona;
- 4- Copo de fluidização.

Os resultados devem ser tratados da forma descrita de seguida.

A massa de pó depositada nas tiras, por unidade de área é dada pela seguinte expressão:

$$m_{dep,x} = \frac{m_{f,x} - m_{i,x}}{A_x} \quad (I.1)$$

Legenda:

$m_{dep,x}$: massa de tinta em pó depositada nas tiras x , por unidade de área (g/cm^2).

$m_{f,x}$: massa de tinta em pó da tira x , após aplicação (g);

$m_{i,x}$: massa de tinta em pó na tira x , antes da aplicação (g);

A_x : área da tira x (cm^2).

O efeito da gaiola de Faraday para as superfícies z_1 e z_2 pode ser determinado pelas seguintes expressões:

$$R_1 = \frac{m_{dep,z_1}}{m_{dep,z_3}} \times 100 \quad (1.2)$$

$$R_2 = \frac{m_{dep,z_2}}{m_{dep,z_3}} \times 100 \quad (1.3)$$

Legenda:

m_{dep,z_1} : massa de tinta em pó depositada nas tiras z_1 (g / cm^2);

m_{dep,z_2} : massa de tinta em pó depositada na tira z_2 (g / cm^2);

m_{dep,z_3} : massa de tinta em pó depositada na tira z_3 (g / cm^2);

R_1 : efeito da Gaiola de Faraday na superfície z_1 (%);

R_2 : efeito da Gaiola de Faraday na superfície z_2 (%).

Se o efeito da gaiola de Faraday for preponderante, $R_F=0\%$, por outro lado, se o efeito for desprezável, $R_F=100\%$.

Anexo 3 Resistividade eléctrica

Para a medição da resistividade de tintas em pó utilizou-se a técnica de espectroscopia de impedância electroquímica.

Para cada amostra obtiveram-se os diagramas de Bode e Nyquist representados nas figuras seguintes.

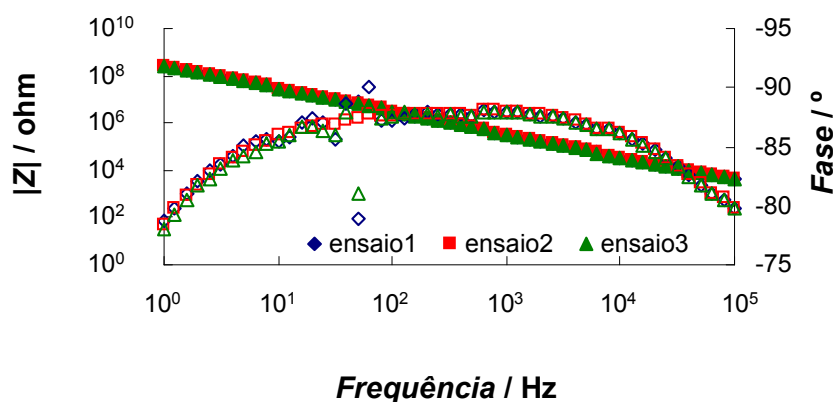


Figura V - Diagrama de Bode para o Poliéster Creme.

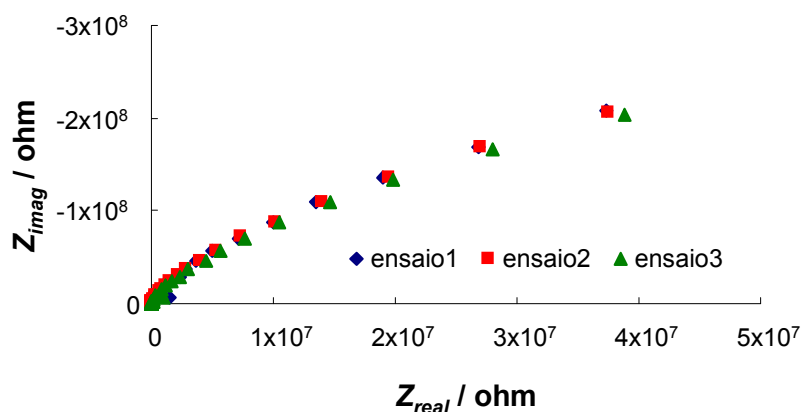


Figura VI - Diagrama de Nyquist para o Poliéster Creme.

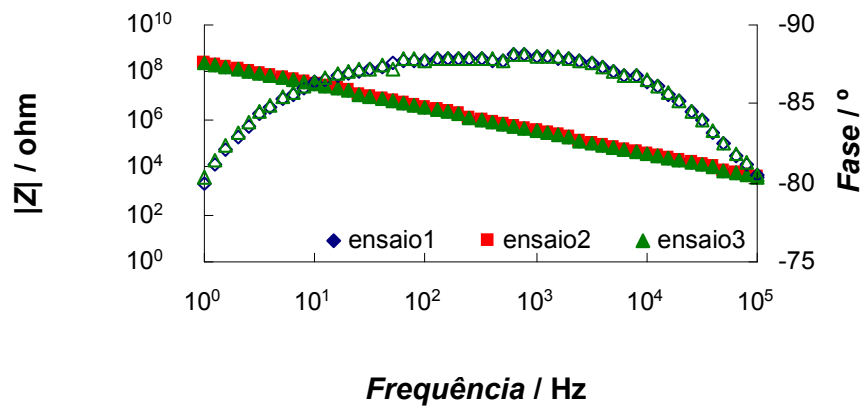


Figura VII - Diagrama de Bode para o Epóxi Poliéster Cinzento.

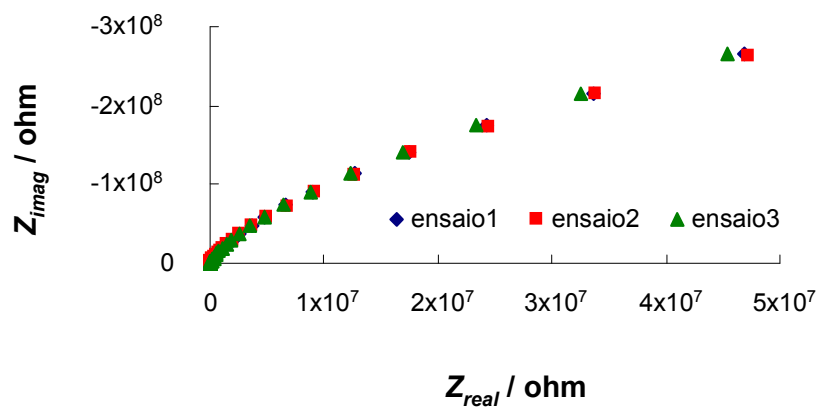


Figura VIII - Diagrama de Nyquist para o Epóxi Poliéster Cinzento.

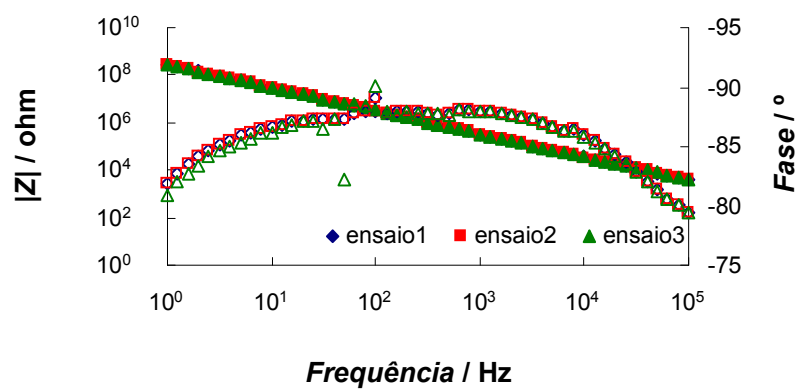


Figura IX - Diagrama de Bode para o Poliéster Branco D.

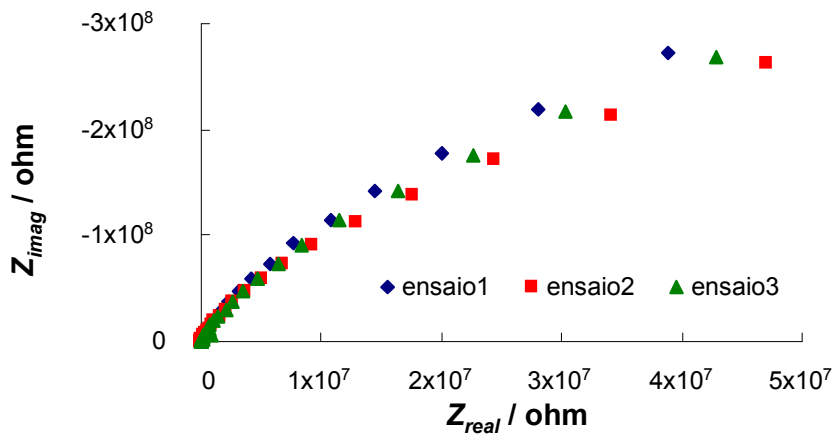


Figura X - Diagrama de Nyquist para o Poliéster Branco D.

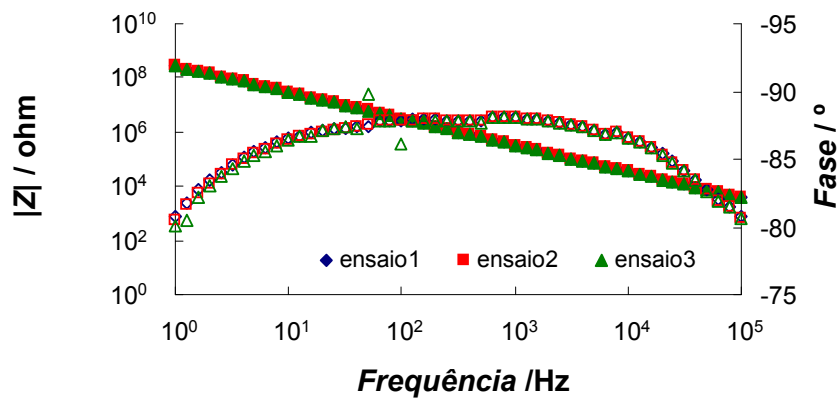


Figura XI - Diagrama de Bode para o Poliéster da Concorrência Branco.

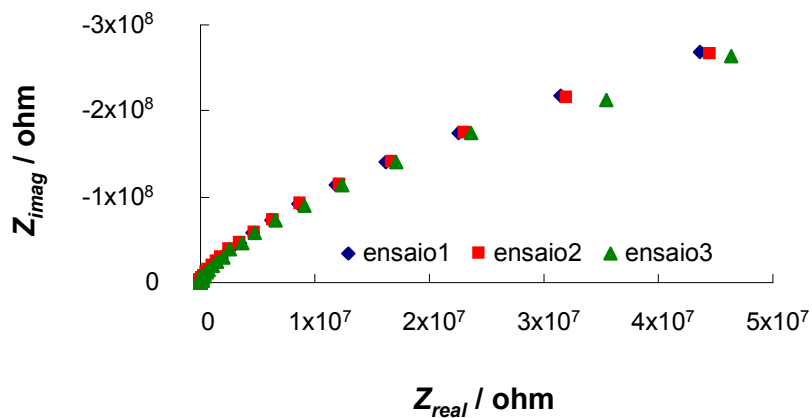


Figura XII - Diagrama de Nyquist para o Poliéster da Concorrência Branco.

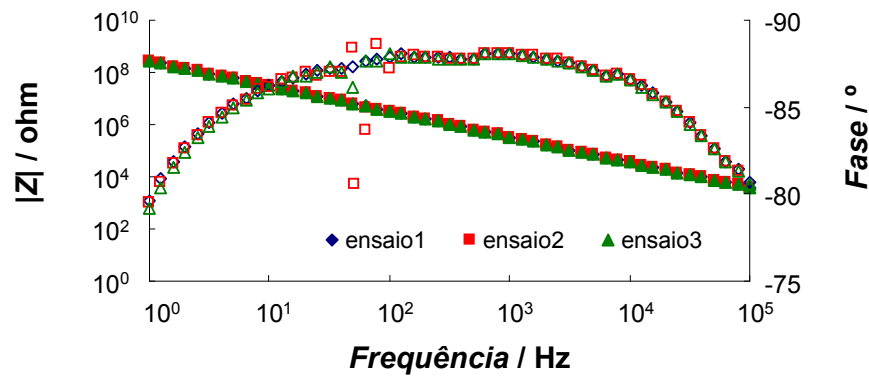


Figura XIII - Diagrama de Bode para o Epóxi Poliéster da Concorrência Cinzento.

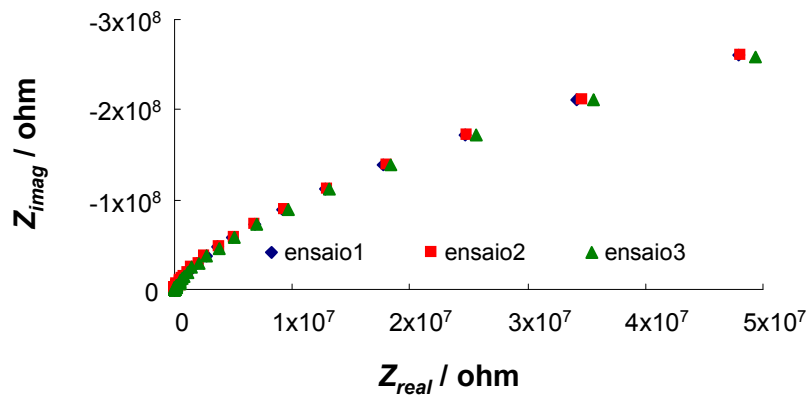


Figura XIV - Diagrama de Nyquist para o Epóxi Poliéster da Concorrência Cinzento.

De seguida, encontram-se os diagramas dos ajustes aos pontos experimentais no programa Z-view.

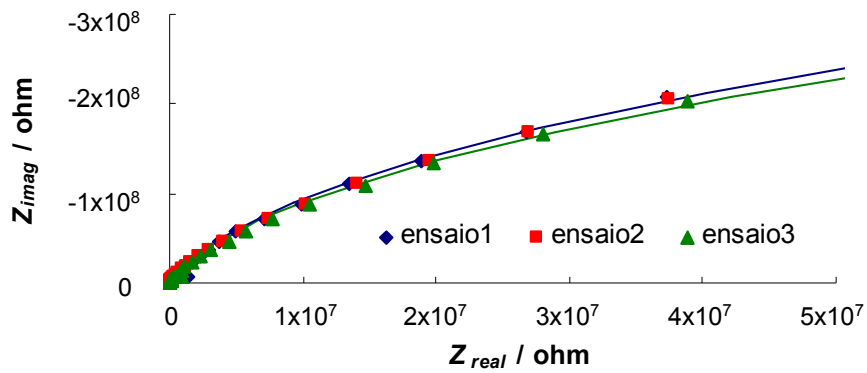


Figura XV - Ajuste dos pontos experimentais para o Poliéster Creme.

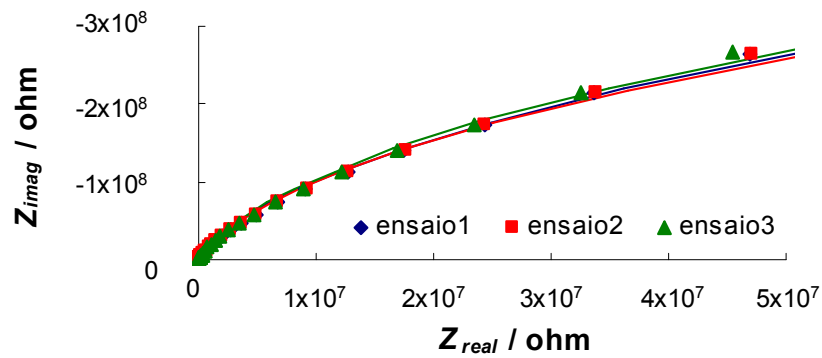


Figura XVI - Ajuste dos pontos experimentais para o Epóxi Poliéster Cinzento.

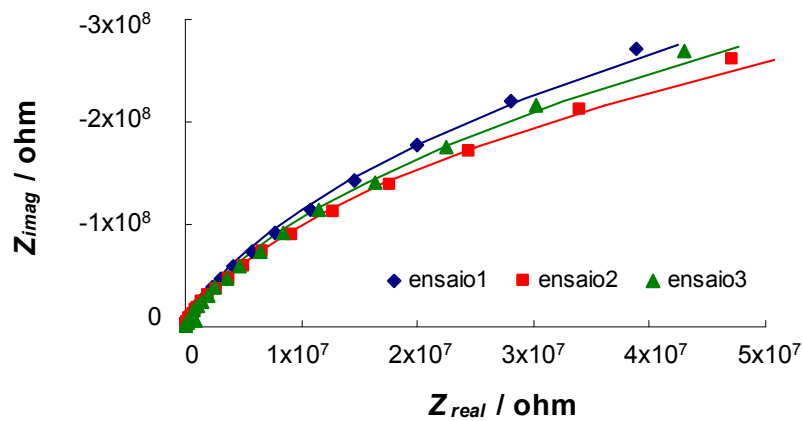


Figura XVII - Ajuste dos pontos experimentais para o Poliéster Branco D.

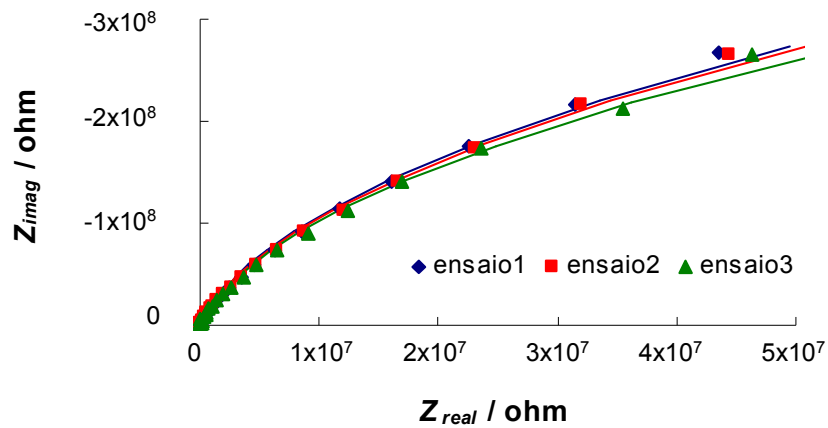


Figura XVIII - Ajuste dos pontos experimentais para o Poliéster da Concorrência Branco.

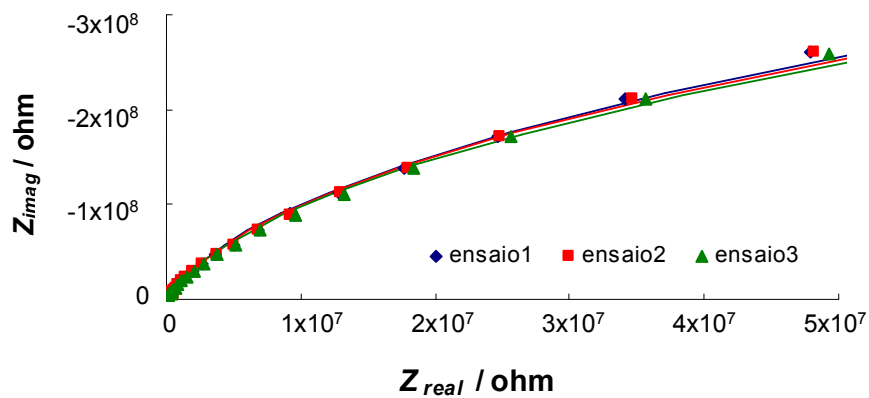


Figura XIX - Ajuste dos pontos experimentais para o Epóxi Poliéster da Concorrência Cinzento.

Na tabela que se segue apresentam os resultados dos parâmetros obtidos pelo programa Z-view e a resistividade para cada ensaio.

Tabela I - Parâmetros obtidos pelo programa Z-view.

Produto	R_s (ohm)	R_f (ohm)	T (ohm ⁻¹ ·s ^p)	P	Resistividade (ohm·cm)
Epóxi Poliéster Amarelo	652,8	1,48x10 ⁹	6,156x10 ⁻¹⁰	0,97114	1,48x10 ¹¹
	652,8	1,59x10 ⁹	6,155x10 ⁻¹⁰	0,97156	1,57x10 ¹¹
	653,1	1,57x10 ⁹	6,108x10 ⁻¹⁰	0,97155	1,56x10 ¹¹
Poliéster Creme	650,8	1,52x10 ⁹	6,093x10 ⁻¹⁰	0,97134	1,52x10 ¹¹
	646,8	1,49x10 ⁹	6,116x10 ⁻¹⁰	0,97150	1,48x10 ¹¹
	649,7	1,40x10 ⁹	6,189x10 ⁻¹⁰	0,97056	1,41x10 ¹¹
Epóxi Poliéster Cinzento	601,1	1,82x10 ⁹	5,933x10 ⁻¹⁰	0,97354	1,80x10 ¹¹
	600,2	1,79x10 ⁹	5,946x10 ⁻¹⁰	0,97343	1,81x10 ¹¹
	598,1	1,92x10 ⁹	5,920x10 ⁻¹⁰	0,97371	1,93x10 ¹¹
Poliéster Branco D	736,8	2,55x10 ⁹	5,924x10 ⁻¹⁰	0,97298	2,52x10 ¹¹
	732,7	1,82x10 ⁹	6,035x10 ⁻¹⁰	0,97135	1,83x10 ¹¹
	735,6	2,15x10 ⁹	5,963x10 ⁻¹⁰	0,97192	2,17x10 ¹¹
Poliéster Concorrência Branco	573,8	2,01x10 ⁹	5,909x10 ⁻¹⁰	0,97437	2,02x10 ¹¹
	576,6	1,94x10 ⁹	5,922x10 ⁻¹⁰	0,97413	1,95x10 ¹¹
	575,2	1,80x10 ⁹	5,950x10 ⁻¹⁰	0,97386	1,82x10 ¹¹
Epóxi Poliéster Concorrência Cinzento	569,7	1,72x10 ⁹	5,996x10 ⁻¹⁰	0,97356	1,71x10 ¹¹
	572,0	1,70x10 ⁹	6,007x10 ⁻¹⁰	0,97321	1,69x10 ¹¹
	572,8	1,63x10 ⁹	6,015x10 ⁻¹⁰	0,97320	1,61x10 ¹¹

Anexo 4 Morfologia das partículas de tinta em pó

Nas figuras que se seguem apresentam-se as fotografias obtidas por microscopia electrónica para as tintas em pó analisadas, com diferentes ampliações.

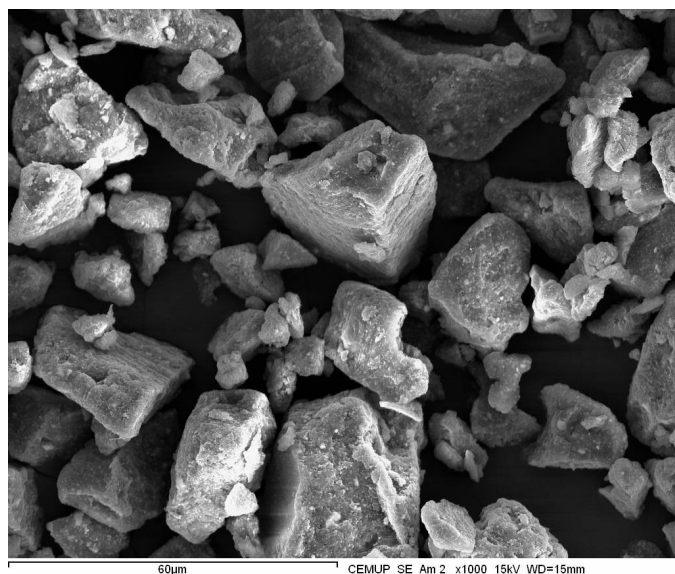
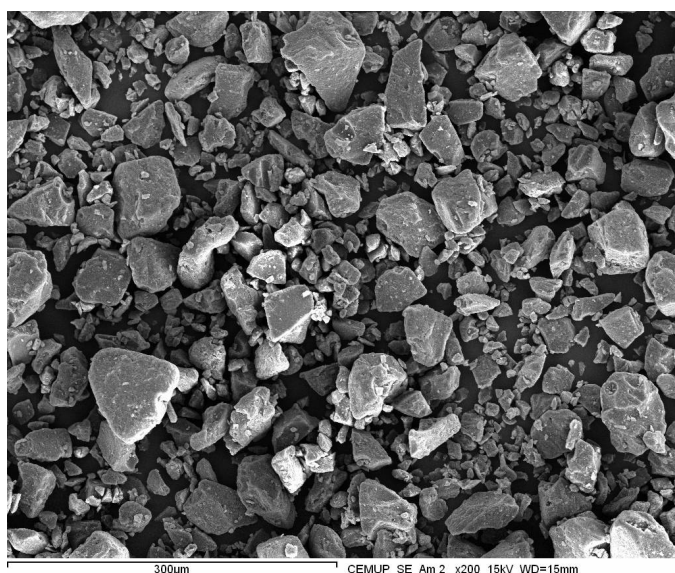


Figura XX - Poliéster Creme com uma ampliação de 200 vezes e de 1000 vezes.

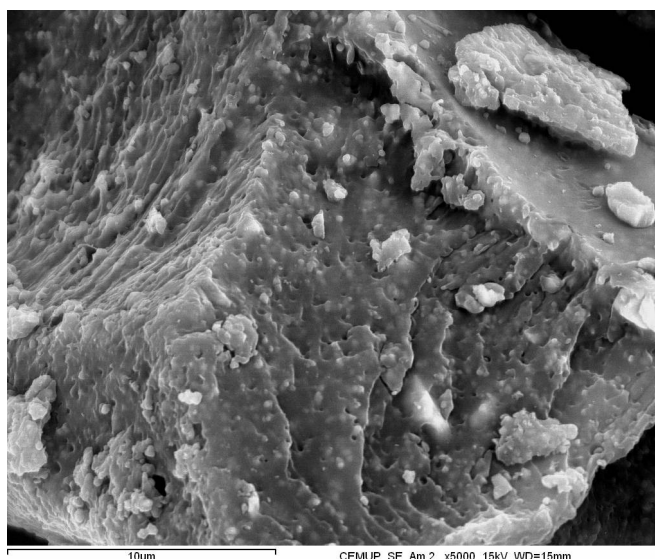


Figura XXI - Poliéster Creme com uma ampliação de 5000 vezes.

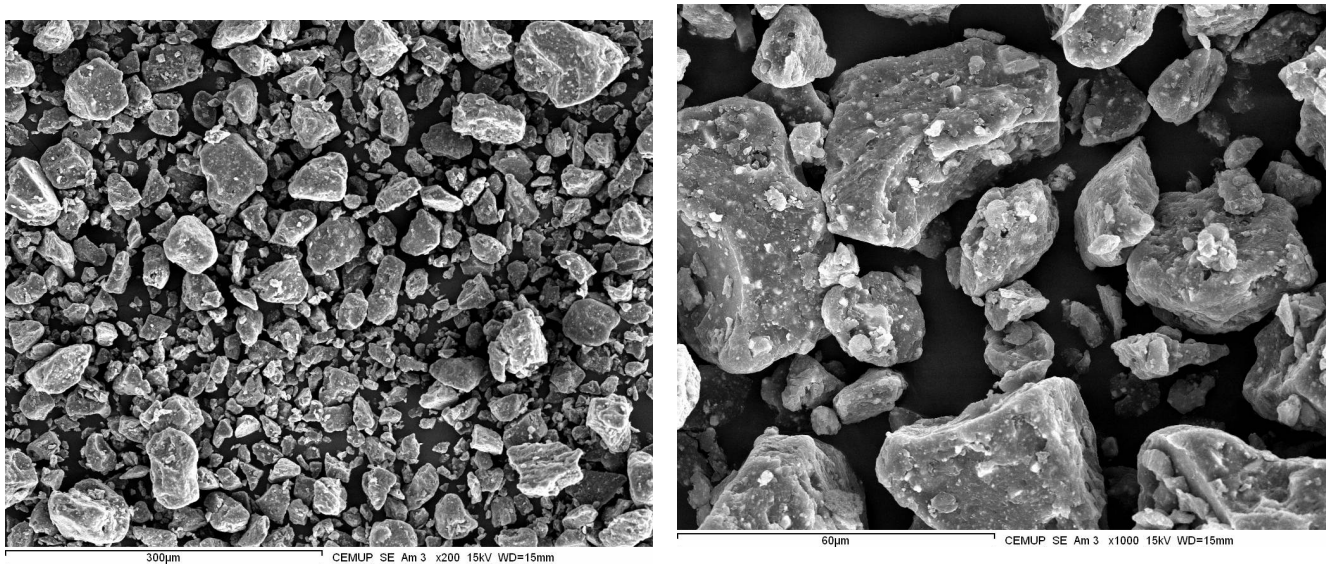


Figura XXII - Epóxi Poliéster Cinzento com uma ampliação de 200 vezes e de 1000 vezes.

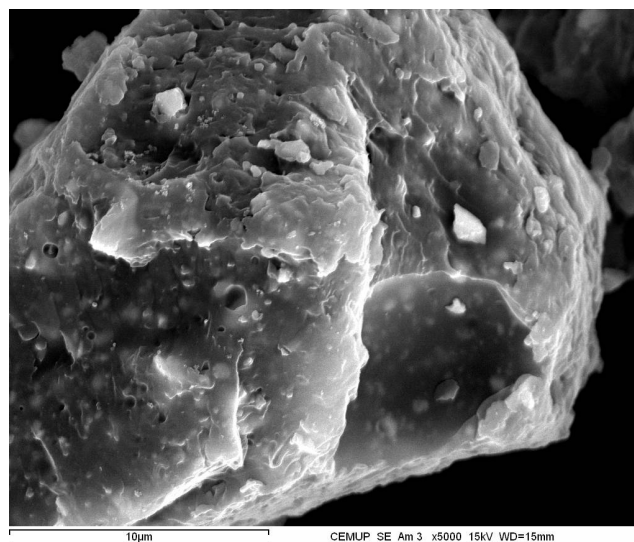


Figura XXIII - Epóxi Poliéster Cinzento com uma ampliação de 5000 vezes.

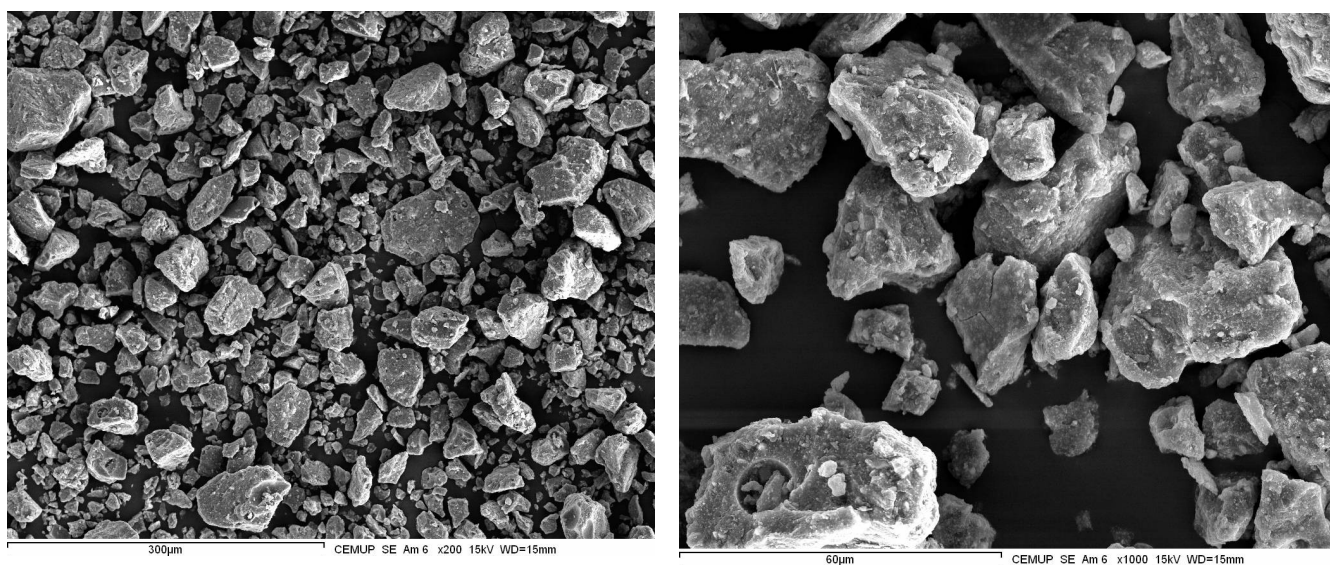


Figura XXIV - Epóxi Poliéster Amarelo com uma ampliação de 200 vezes e de 1000 vezes.

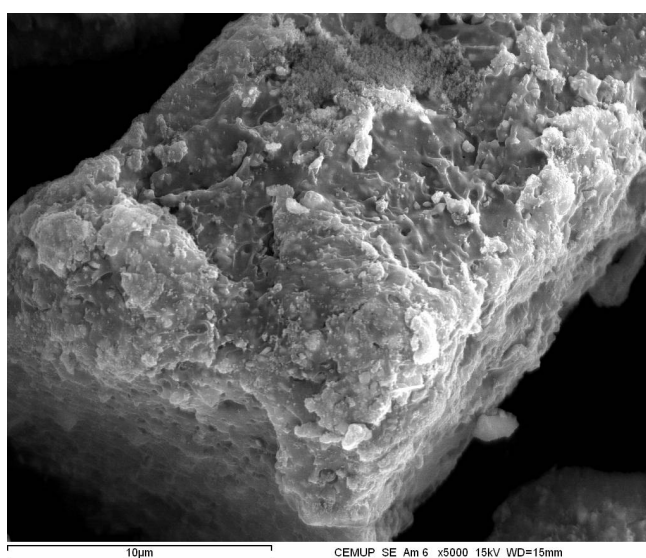


Figura XXV - Epóxi Poliéster Amarelo com uma ampliação de 5000 vezes.

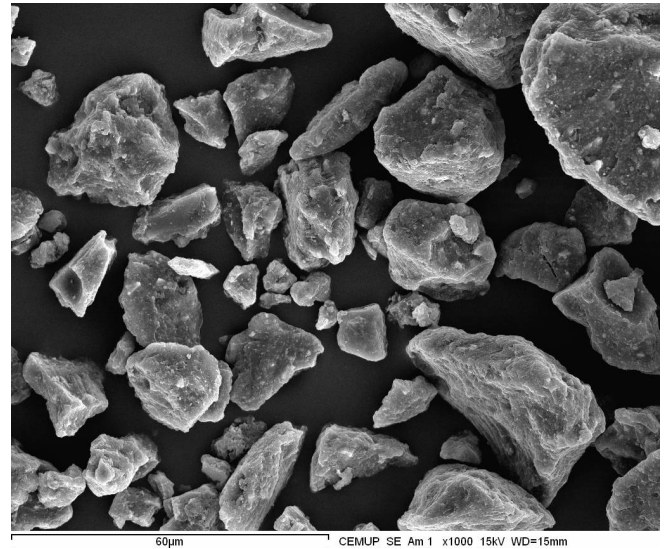


Figura XXVI - Epóxi Poliéster da Concorrência Cinzento com uma ampliação de 200 vezes e de 1000 vezes.

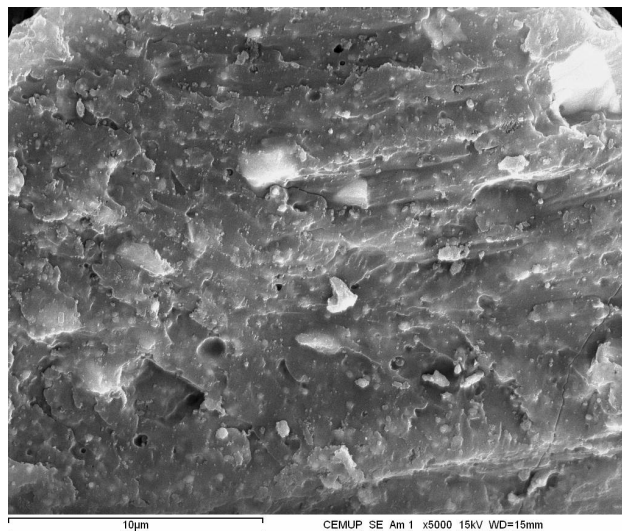


Figura XXVII - Epóxi Poliéster da Concorrência Cinzento com uma ampliação de 5000 vezes.

Anexo 5 Resultados dos ensaios para aperfeiçoamento do método de aplicabilidade de tintas em pó

Tabela II - Primeiros resultados dos ensaios de aplicabilidade de tintas em pó, com pistola convencional.

Produto	Ensaio	$m_{\text{dep}} \text{ (g/cm}^2\text{)}$			$R_1 \text{ (%)}$	$R_2 \text{ (%)}$
		Z_1	Z_2	Z_3		
Poliéster Branco A	1	$7,89 \times 10^{-3}$	$7,95 \times 10^{-3}$	$3,29 \times 10^{-2}$	24,00	24,16
	2	$1,00 \times 10^{-2}$	$8,97 \times 10^{-3}$	$3,51 \times 10^{-2}$	28,51	25,59
					26,25±3,19	24,87±1,01
Poliéster Branco B	1	$1,02 \times 10^{-2}$	$1,18 \times 10^{-2}$	$3,28 \times 10^{-2}$	31,07	36,01
	2	$1,07 \times 10^{-2}$	$1,33 \times 10^{-2}$	$3,46 \times 10^{-2}$	30,90	38,49
					30,98±0,12	37,25±1,76
Poliéster Branco C	1	$9,47 \times 10^{-3}$	$7,95 \times 10^{-3}$	$2,99 \times 10^{-2}$	31,73	26,62
	2	$4,74 \times 10^{-3}$	$7,18 \times 10^{-3}$	$3,25 \times 10^{-2}$	14,59	22,12
					23,16±12,12	24,37±3,19
Epóxi Poliéster Branco	1	$1,21 \times 10^{-2}$	$1,08 \times 10^{-2}$	$3,93 \times 10^{-2}$	30,82	27,42
	2	$1,16 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-2}$	$4,09 \times 10^{-2}$	28,33	25,10
	3	$1,23 \times 10^{-2}$	$9,49 \times 10^{-3}$	$4,16 \times 10^{-2}$	29,53	22,81
					29,56±1,24	25,11±2,30
Epóxi Poliéster Preto	1	$1,82 \times 10^{-2}$	$1,33 \times 10^{-2}$	$3,77 \times 10^{-2}$	48,42	35,38
	2	$1,98 \times 10^{-2}$	$1,44 \times 10^{-2}$	$4,04 \times 10^{-2}$	49,03	35,51
	3	$1,88 \times 10^{-2}$	$1,33 \times 10^{-2}$	$3,86 \times 10^{-2}$	48,69	34,59
					48,71±0,30	35,16±0,50

Tabela III - Primeiros resultados dos caudais dos ensaios de aplicabilidade de tintas em pó, com pistola convencional.

Produto	Poliéster Branco A	Poliéster Branco B	Poliéster Branco C	Epóxi Poliéster Branco	Epóxi Poliéster Preto
Q (g/s)	14,5	14,2	13,9	14,1	14,1
	14,6	14,2	14,3	14,3	14,0
				14,0	14,1

Tabela IV - Resultados dos ensaios de aplicabilidade de tintas em pó para o Epóxi Poliéster Amarelo, com pistola nova.

Operador	$m_{\text{dep}} \text{ (g/cm}^2\text{)}$			$R_1 \text{ (%)}$	$R_2 \text{ (%)}$
	Z_1	Z_2	Z_3		
1	$1,56 \times 10^{-2}$	$1,62 \times 10^{-2}$	$4,93 \times 10^{-2}$	31,69	32,78
	$1,67 \times 10^{-2}$	$1,77 \times 10^{-2}$	$5,04 \times 10^{-2}$	33,05	35,08
	$1,95 \times 10^{-2}$	$1,87 \times 10^{-2}$	$4,84 \times 10^{-2}$	40,23	38,67
	$2,82 \times 10^{-2}$	$2,77 \times 10^{-2}$	$5,55 \times 10^{-2}$	50,89	49,89
2	$2,19 \times 10^{-2}$	$1,92 \times 10^{-2}$	$5,04 \times 10^{-2}$	43,48	38,13
	$1,58 \times 10^{-2}$	$2,23 \times 10^{-2}$	$4,90 \times 10^{-2}$	32,23	45,54
	$2,09 \times 10^{-2}$	$2,41 \times 10^{-2}$	$4,57 \times 10^{-2}$	45,73	52,80
	$2,89 \times 10^{-2}$	$2,49 \times 10^{-2}$	$5,57 \times 10^{-2}$	52,01	44,69
3	$1,72 \times 10^{-2}$	$2,26 \times 10^{-2}$	$4,88 \times 10^{-2}$	35,20	46,20
	$1,70 \times 10^{-2}$	$2,08 \times 10^{-2}$	$4,64 \times 10^{-2}$	36,69	44,78
	$3,12 \times 10^{-2}$	$2,56 \times 10^{-2}$	$5,55 \times 10^{-2}$	56,26	46,19
	$2,32 \times 10^{-2}$	$2,38 \times 10^{-2}$	$5,93 \times 10^{-2}$	39,07	40,23
4	$1,63 \times 10^{-2}$	$1,82 \times 10^{-2}$	$4,75 \times 10^{-2}$	34,32	38,30
	$1,60 \times 10^{-2}$	$2,51 \times 10^{-2}$	$5,06 \times 10^{-2}$	31,56	49,68
	$2,04 \times 10^{-2}$	$2,49 \times 10^{-2}$	$4,87 \times 10^{-2}$	41,79	51,08
	$2,09 \times 10^{-2}$	$2,26 \times 10^{-2}$	$5,33 \times 10^{-2}$	39,14	42,31
				$40,21 \pm 7,71$	$43,52 \pm 5,90$

Tabela V - Resultados dos caudais dos ensaios de aplicabilidade de tintas em pó para o Epóxi Poliéster Amarelo, com pistola nova.

	$Q \text{ (g/s)}$
	3,7
Epóxi Poliéster Amarelo	3,8
	3,9

Tabela VI - Resultados dos ensaios de aplicabilidade de tintas em pó para o Poliéster Branco D, com alteração do tempo de aplicação para 30 segundos.

Ensaio	$m_{\text{dep}} \text{ (g/cm}^2\text{)}$			$R_1 \text{ (%)}$	$R_2 \text{ (%)}$
	Z_1	Z_2	Z_3		
1	$1,74 \times 10^{-2}$	$1,31 \times 10^{-2}$	$5,45 \times 10^{-2}$	31,87	24,00
2	$1,33 \times 10^{-2}$	$1,62 \times 10^{-2}$	$5,35 \times 10^{-2}$	24,93	30,21
3	$1,65 \times 10^{-2}$	$1,59 \times 10^{-2}$	$5,65 \times 10^{-2}$	29,18	28,13
4	$9,30 \times 10^{-2}$	$1,64 \times 10^{-2}$	$4,70 \times 10^{-2}$	19,80	34,95
5	$7,89 \times 10^{-3}$	$1,59 \times 10^{-2}$	$5,23 \times 10^{-2}$	15,09	30,39
6	$1,25 \times 10^{-2}$	$1,46 \times 10^{-2}$	$5,30 \times 10^{-2}$	23,48	27,55
				$24,06 \pm 6,11$	$29,20 \pm 3,64$

Tabela VII - Resultados dos caudais dos ensaios de aplicabilidade de tintas em pó para o Poliéster Branco D, com alteração do tempo de aplicação para 30 segundos.

	Q (g/s)
	3,3
Poliéster Branco D	3,3
	3,1

Tabela VIII - Resultados dos ensaios de aplicabilidade de tintas em pó para o Poliéster Branco D, no novo laboratório.

Ensaio	m _{dep} (g/cm ²)			R ₁ (%)	R ₂ (%)
	Z ₁	Z ₂	Z ₃		
1	1,32x10 ⁻²	2,95x10 ⁻²	4,20x10 ⁻²	31,31	70,16
2	1,74x10 ⁻²	2,77x10 ⁻²	4,65x10 ⁻²	37,33	59,53
3	1,88x10 ⁻²	2,92x10 ⁻²	4,01x10 ⁻²	46,76	72,81
4	1,35x10 ⁻²	1,77x10 ⁻²	5,22x10 ⁻²	25,89	33,91
5	2,07x10 ⁻²	1,92x10 ⁻²	4,03x10 ⁻²	51,38	47,73
6	1,12x10 ⁻²	1,64x10 ⁻²	4,80x10 ⁻²	23,41	34,21
	36,01±11,29			53,06±17,17	

Tabela IX - Resultados dos ensaios de aplicabilidade de tintas em pó para o Poliéster Branco D, finais.

Operador	m _{dep} (g/cm ²)			R ₁ (%)	R ₂ (%)
	Z ₁	Z ₂	Z ₃		
1	7,37x10 ⁻³	1,36x10 ⁻²	3,36x10 ⁻²	21,91	40,42
	5,44x10 ⁻³	1,13x10 ⁻²	2,90x10 ⁻²	18,76	38,92
	9,82x10 ⁻³	1,36x10 ⁻²	3,43x10 ⁻²	28,60	39,57
	7,02x10 ⁻³	1,51x10 ⁻²	3,39x10 ⁻²	20,69	44,61
2	7,19x10 ⁻³	1,62x10 ⁻²	3,22x10 ⁻²	22,36	50,21
	6,67x10 ⁻³	1,54x10 ⁻²	3,10x10 ⁻²	21,50	49,60
	8,42x10 ⁻³	1,67x10 ⁻²	3,38x10 ⁻²	24,94	49,36
	8,07x10 ⁻³	1,54x10 ⁻²	3,10x10 ⁻²	26,02	49,60
3	5,61x10 ⁻³	1,21x10 ⁻²	2,97x10 ⁻²	18,90	40,56
	4,91x10 ⁻³	1,08x10 ⁻²	2,80x10 ⁻²	17,56	38,50
	6,14x10 ⁻³	1,15x10 ⁻²	2,81x10 ⁻²	21,84	41,04
	8,95x10 ⁻³	1,54x10 ⁻²	3,12x10 ⁻²	28,71	49,37
4	5,44x10 ⁻³	1,15x10 ⁻²	2,78x10 ⁻²	19,54	41,47
	5,96x10 ⁻³	1,10x10 ⁻²	3,00x10 ⁻²	19,88	36,75
	8,60x10 ⁻³	1,51x10 ⁻²	3,16x10 ⁻²	27,21	47,88
	6,49x10 ⁻³	1,49x10 ⁻²	3,09x10 ⁻²	21,03	48,18
	21,67±3,56			43,04±4,90	

Tabela X - Resultados dos ensaios de aplicabilidade de tintas em pó para o Poliéster Creme, finais.

Ensaio	$m_{dep} (g/cm^2)$			R_1 (%)	R_2 (%)
	Z_1	Z_2	Z_3		
1	$3,86 \times 10^{-3}$	$8,72 \times 10^{-3}$	$2,87 \times 10^{-2}$	13,45	30,38
2	$3,86 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-3}$	$2,90 \times 10^{-2}$	13,32	35,38
3	$4,21 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-2}$	$3,14 \times 10^{-2}$	13,39	35,87
4	$4,74 \times 10^{-3}$	$1,08 \times 10^{-2}$	$3,01 \times 10^{-2}$	15,71	35,72
5	$3,51 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-2}$	$2,80 \times 10^{-2}$	12,54	39,42
6	$4,04 \times 10^{-3}$	$1,18 \times 10^{-2}$	$2,96 \times 10^{-2}$	13,65	39,89
				$13,68 \pm 1,07$	$36,11 \pm 3,43$

Tabela XI - Resultados dos ensaios de aplicabilidade de tintas em pó para o Epóxi Poliéster Cinzento, finais.

Ensaio	$m_{dep} (g/cm^2)$			R_1 (%)	R_2 (%)
	Z_1	Z_2	Z_3		
1	$2,63 \times 10^{-3}$	$9,49 \times 10^{-3}$	$2,57 \times 10^{-2}$	10,26	36,98
2	$3,16 \times 10^{-3}$	$8,46 \times 10^{-3}$	$2,70 \times 10^{-2}$	11,71	31,39
3	$3,33 \times 10^{-3}$	$9,23 \times 10^{-3}$	$2,72 \times 10^{-2}$	12,23	33,88
4	$3,51 \times 10^{-3}$	$9,74 \times 10^{-3}$	$2,75 \times 10^{-2}$	12,74	35,38
5	$4,39 \times 10^{-3}$	$8,97 \times 10^{-3}$	$3,06 \times 10^{-2}$	14,34	29,35
6	$4,39 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-2}$	$3,14 \times 10^{-2}$	13,95	32,61
				$12,54 \pm 2,50$	$33,27 \pm 2,76$

Tabela XII - Resultados dos ensaios de aplicabilidade de tintas em pó para o Epóxi Poliéster Amarelo, finais.

Ensaio	$m_{dep} (g/cm^2)$			R_1 (%)	R_2 (%)
	Z_1	Z_2	Z_3		
1	$8,42 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-2}$	$3,17 \times 10^{-2}$	26,53	34,74
2	$9,65 \times 10^{-3}$	$1,23 \times 10^{-2}$	$3,23 \times 10^{-2}$	29,86	38,08
3	$9,47 \times 10^{-3}$	$1,18 \times 10^{-2}$	$3,06 \times 10^{-2}$	30,98	38,57
4	$8,07 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{-2}$	$2,97 \times 10^{-2}$	27,16	35,38
5	$8,42 \times 10^{-3}$	$1,23 \times 10^{-2}$	$3,03 \times 10^{-2}$	27,80	40,63
6	$7,02 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-2}$	$3,04 \times 10^{-2}$	23,06	39,60
				$27,57 \pm 2,78$	$37,83 \pm 2,33$

Tabela XIII - Resultados dos ensaios de aplicabilidade de tintas em pó para o Poliéster da Concorrência Branco, finais.

Ensaio	$m_{dep} (g/cm^2)$			R_1 (%)	R_2 (%)
	Z_1	Z_2	Z_3		
1	$1,21 \times 10^{-2}$	$1,49 \times 10^{-2}$	$3,32 \times 10^{-2}$	36,47	44,81
2	$1,44 \times 10^{-2}$	$1,85 \times 10^{-2}$	$3,32 \times 10^{-2}$	43,35	55,63
3	$1,65 \times 10^{-2}$	$1,69 \times 10^{-2}$	$3,64 \times 10^{-2}$	45,33	46,52
4	$1,56 \times 10^{-2}$	$1,56 \times 10^{-2}$	$3,41 \times 10^{-2}$	45,85	45,92
				$42,75 \pm 4,32$	$48,22 \pm 4,99$

Tabela XIV - Resultados dos ensaios de aplicabilidade de tintas em pó para o Epóxi Poliéster da Concorrência Cinzento, finais.

Ensaio	$m_{dep} (g/cm^2)$			R_1 (%)	R_2 (%)
	Z_1	Z_2	Z_3		
1	$1,09 \times 10^{-2}$	$1,64 \times 10^{-2}$	$3,09 \times 10^{-2}$	35,24	53,16
2	$7,19 \times 10^{-3}$	$1,77 \times 10^{-2}$	$2,96 \times 10^{-2}$	24,33	59,84
3	$6,61 \times 10^{-3}$	$1,56 \times 10^{-2}$	$2,91 \times 10^{-2}$	22,72	53,54
				$27,43 \pm 6,81$	$55,52 \pm 3,75$

Tabela XV - Resultados dos caudais dos ensaios de aplicabilidade de tintas em pó, finais.

Produto	Poliéster Creme	Poliéster Branco D	Epóxi Poliéster Cinzento	Epóxi Poliéster Amarelo	Poliéster Concorrência Branco	Epóxi Poliéster Concorrência Cinzento
Q (g/s)	3,5	3,3	3,7	3,7	4,8	4,9
	3,6	3,4	3,6	3,8	4,1	4,2
	3,5	3,6	3,7	3,9	4,0	3,9

Tabela XVI - Primeiros resultados dos índices de fluidez de tintas em pó utilizadas para afinar o método de ensaio.

Produto	h (cm)	h_r (cm)	m (g)	IF (g)
Poliéster Branco A	7,3	4,5	104,6	170
Poliéster Branco B	7,4	4,6	113,3	182
Poliéster Branco C	9,0	5,4	107,9	180
Epóxi Poliéster Branco	8,2	4,9	115,6	193
Epóxi Poliéster Preto	8,7	5,0	112,5	196

Tabela XVII - Resultados dos índices de fluidez de tintas em pó, finais.

Produto	h (cm)	h_r (cm)	m (g)	IF (g)	IF _{médio} (g)
Poliéster Creme	7,0	4,3	107,4	175	162
	7,0	4,5	102,4	159	
	7,0	4,8	104,9	153	
Epóxi Poliéster Cinzento	5,9	5,5	84,2	90	96
	6,0	5,1	82,7	97	
	6,5	5,3	82,9	102	
Poliéster Branco D	7,4	4,4	111,0	187	178
	7,7	4,6	107,1	179	
	7,2	4,6	107,7	169	
Epóxi Poliéster Amarelo	6,8	3,9	104,9	183	172
	6,9	4,2	101,1	166	
	6,8	4,2	103,0	167	
Poliéster Concorrência Branco	6,6	4,0	110,6	182	185
	8,0	4,6	104,8	182	
	8,1	4,5	105,1	189	

Tabela XVIII - Primeiros resultados da distribuição granulométrica de uma tinta em pó.

Produto	% em volume para $D \leq 10.48 \mu\text{m}$	D_{50}	% em volume para $D \leq 103.58 \mu\text{m}$
Poliéster Branco A	7,49	40,78	96,52
Poliéster Branco B	5,48	38,61	96,22
Poliéster Branco C	7,19	44,17	95,28
Epóxi Poliéster Branco	6,24	38,84	98,40
Epóxi Poliéster Preto	7,49	40,65	96,71